

6. M. J. Linevsky, R. A. Carabetta. Appl. Phys. Lett., 1973, 22, 6.
7. Е. Б. Гордон, В. С. Павленко и др. ЖЭТФ, 1972, 63, 4.
8. G. Naucok, C. Morley, J. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1971, 12, 1.
9. Дж. Хиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
10. Б. П. Демидович, И. А. Марон, Э. З. Шувалова. Численные методы анализа. М., «Наука», 1967.
11. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4.
12. Дж. Хиршфельдер.— В сб.: Пламя и химическая кинетика. М., ИЛ, 1961.

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

А. Д. Лебедев, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин

Постановка задачи. Интенсивность процесса фильтрационного горения определяется кинетикой химических реакций, фильтрацией газообразного окислителя через слой пористого материала (исходного или продукта реакции) и теплоотводом в окружающую среду. В зависимости от условий, определяющих тепловое состояние системы, могут реализоваться различные режимы фильтрационного горения, отвечающие протеканию устойчивого процесса или потуханию.

Исследование теплового режима фильтрационного горения представляет весьма сложную задачу, решение которой связано с интегрированием системы нелинейных уравнений, описывающих гидродинамику течения и химические реакции в пористой среде. В общем случае при расчете фильтрационного горения следует учитывать также зависимость теплофизических характеристик от температуры и давления, изменение коэффициентов пористости и фильтрации в процессе реакции и т. д. На первой стадии исследования целесообразно, однако, отказаться от учета всей совокупности указанных выше факторов и рассмотреть упрощенные модели, отражающие существенные особенности явления.

Рассмотрим стационарный режим фильтрационного горения при следующей схеме организации процесса. Примем, что пористый материал с помощью шнека или иного устройства перемещается навстречу волне горения со скоростью, равной скорости ее распространения (рис. 1). Подвод газообразного окислителя к волне осуществляется с помощью вдува в холодную зону I и отсоса из горячей зоны II так, что на некотором расстоянии $\pm \delta$ от фронта горения давление равняется соответственно p_0 и p_k , причем $p_0 > p_k$.

В качестве примера рассмотрим простейшую реакцию окисления тугоплавкого пористого материала с образованием одного продукта — окисла, находящегося при конечной температуре в твердом состоянии. Будем считать, что в процессе реакции происходит полное превращение пористого вещества. При этом вне зоны горения в областях I и II газообразный окислитель фильтруется соответственно через слой исходного реагента и конечного продукта.

В дальнейшем будем полагать скорость фильтрации достаточно малой. В соответствии с этим в уравнении движения опустим нелинейные конвективные члены. Кроме того, не будем учитывать зависимость теплофизических констант от температуры и давления, а также изменение коэффициентов пористости и фильтрации при реакции.

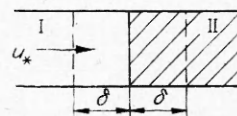


Рис. 1.

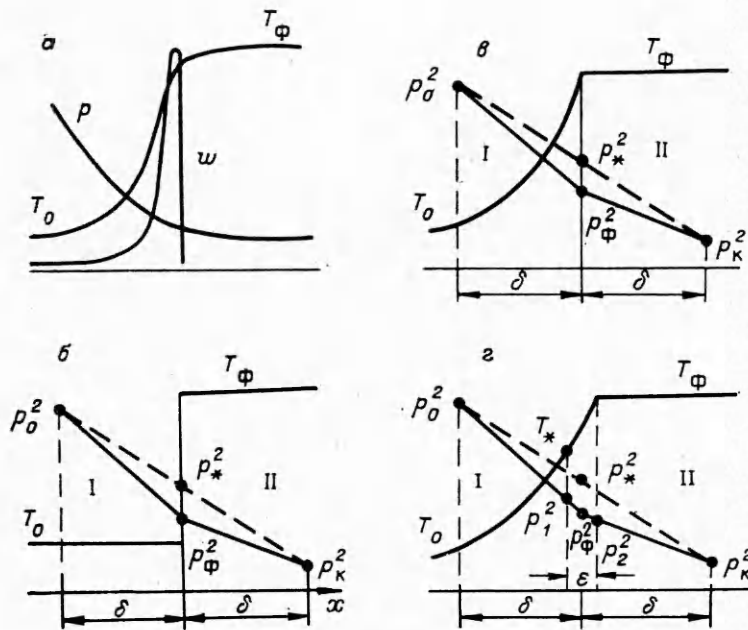


Рис. 2.

При принятых допущениях тепловой режим фильтрационного горения может быть описан следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \rho u \frac{du}{dx} &= -w, \quad u_* \frac{d\rho_m}{dx} = -w/\beta, \quad dp/dx = -(u-u_*)/k_0, \\ \overline{\rho u c} \cdot dT/dx &= \lambda \cdot d^2T/dx^2 + qw, \quad p = \rho \cdot R/m\mu \cdot T, \end{aligned} \quad (1)$$

где u — скорость газа; u_* — скорость распространения волны горения; ρ , ρ_m и ρ_n — соответственно концентрация газообразного окислителя, пористого материала и продукта реакции; w — скорость реакции; β — стехиометрический коэффициент; q — тепловой эффект реакции; k_0 — коэффициент фильтрации; $\overline{\rho u c} = \rho_m u_* c_m + \rho_n u_* c_n$; c_v — удельная теплоемкость газа; m , n — индексы, относящиеся соответственно к металлу и продукту реакции.

В случае, когда энергия активации достаточно велика, а торможение реакции нарастающим количеством продукта несущественно, зона интенсивного тепловыделения локализована в узкой зоне пространства, заполненного пористым веществом (рис. 2, а). Это позволяет представить условно зону реакции в виде бесконечно тонкого фронта или узкой зоны конечной толщины (рис. 2, б—г). В соответствии с этим в дальнейшем будем рассматривать тепловой режим фильтрационного горения в рамках двух приближенных схем — квазигетерогенной (горение с конечной скоростью на фронте) и модели реакционного слоя конечной толщины.

Квазигетерогенная модель. На рис. 2, б, в показано распределение температуры и давления (p^2) при наличии локализованного источника тепловыделения — фронта пламени. Штриховые линии отвечают распределению давления в пористом веществе при отсутствии горения. Первый из графиков иллюстрирует распределение характерных величин в случае слабой теплопроводности среды, т. е. когда протяженность зоны прогрева в волне горения существенно меньше характерной длины ($\lambda/c_m \rho_{m1} \bar{u} \delta \ll 1$), где $\bar{u} = u_* + \overline{\rho u c} / \rho_{m1} c_m$. Второй график соответствует случаю высокой теплопроводности среды, т. е. когда $\lambda/c_m \rho_{m1} \bar{u} \delta \approx 1$.

Рассмотрим вначале простейший случай — горение в среде с малой теплопроводностью. Учитывая, что вне фронта скорость реакции равна нулю ($x \leq 0, \omega = 0$), найдем распределение параметров в областях I и II. Из системы уравнений (1) следует¹

$$(\rho u)_{1,2} = \text{const}, T_{1,2} = \text{const}, (\rho_m)_{1,2} = \text{const} \\ (x > 0, \rho_m = 0; x < 0, \rho_m = \rho_{m1}).$$

Оценим порядок величин скоростей u_1, u_2, u_* . Из уравнения баланса реагирующих компонентов $\rho_1 u_1 - \rho_2 u_2 = \beta u_* \rho_{m1}$ следует

$$u_1/u_* \geq \beta \cdot \rho_{m1}/\rho_1 \sim 10^3, u_2/u_* = \rho_1/\rho_2 \cdot u_1/u_* \cdot (\alpha - 1)/\alpha,$$

где $\alpha = \rho_1 u_1 / \beta \rho_{m1} u_*$ — коэффициент избытка окислителя. При α , не слишком близких к единице, $u_2/u_* \gg 1$. Учитывая это, примем в дальнейшем, что скорость фильтрации значительно больше скорости распространения волны горения, т. е. $u_{1,2} \gg u_*$. При принятых допущениях третье уравнение системы (1) можно представить в виде

$$\rho u = -k_\phi \cdot \mu m / 2RT \cdot dp^2/dx, \quad (2)$$

где μ — молекулярный вес газа; m — пористость.

Запишем уравнения материального и теплового баланса на фронте

$$\rho_1 u_1 - \rho_2 u_2 = \omega_{\text{эфф}}, \quad (3)$$

$$(\rho_2 u_2 c_{v2} T_\phi - \rho_1 u_1 c_{v1} T_0) + (\rho_n u_* c_n T_\phi - \rho_{m1} u_* c_m T_0) = q(\rho_1 u_1 - \rho_2 u_2), \quad (4)$$

где $\omega_{\text{эфф}}$ — эффективная скорость реакции на поверхности фронта.

Для определения зависимости T_ϕ и p_ϕ от режимных параметров конкретизируем вид кинетической функции. При больших значениях энергии активации и слабом торможении реакции конечным продуктом можно считать, что горение происходит при температуре, близкой к температуре продукта, т. е. $\omega_{\text{эфф}} = k_0 \rho_\phi \exp(-E/RT_\phi)$. Используя выражение для $\omega_{\text{эфф}}$ и соотношение (3), получим

$$\Psi = 1 - \left[-\frac{\tau \theta_0}{f_1 \theta_\phi e^{1/\theta_\phi}} + \sqrt{\left(\frac{\tau \theta_0}{f_1 \theta_\phi e^{1/\theta_\phi}} \right)^2 + 2 \frac{1 - \alpha f_2}{f_1}} \right]^2, \quad (5)$$

где $\Psi = 1 - \frac{p_\phi^2}{p_*^2}$ — коэффициент, учитывающий изменение давления за счет реакции, $p_*^2 = \frac{p_0^2 + p_K^2}{2}$ (p_* — давление в зоне горения при отсутствии реакции).

$$f_1 = 1 + \theta_0/\theta_\phi, f_2 = 1 - \theta_0/\theta_\phi, \alpha = \frac{p_K^2}{p_0^2 + p_K^2}, \theta = \frac{RT}{E}, \tau = \frac{\sqrt{2} k_0 \delta}{k_\phi (p_0^2 + p_K^2)^{0,5}}.$$

Введем коэффициент полноты выгорания газообразного окислителя $\varphi = 1 - \rho_2 u_2 / \rho_1 u_1$, связанный с коэффициентом давления следующим соотношением:

$$\varphi_1 = 1 - \theta_0/\theta_\phi \cdot 0,5(1 - \Psi) - \alpha/1 - 0,5(1 - \Psi) - \alpha. \quad (6)$$

¹ Здесь и в дальнейшем индексам 1 и 2 отвечают соответственно значения параметров в областях I и II на границе фронта горения.

При исследовании теплового режима фильтрационного горения уравнения (3) и (4) могут быть решены как относительно коэффициента φ , так и Ψ . В первом случае, однако, получаются более простые соотношения, облегчающие проведение качественного анализа процесса. Поэтому в дальнейшем будут приведены соотношения для определения коэффициента полноты выгорания газообразного окислителя φ .

Полагая, что теплоемкость реагирующих компонентов и продукта реакции одинакова, и учитывая, что $\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 + \beta \rho_m u_*$, после некоторых преобразований получим

$$\varphi_{II} = (\theta_\varphi - \theta_0) / [\vartheta - 1/\beta \cdot (\theta_\varphi - \theta_0)], \quad (7)$$

где $\vartheta = qR/cE$.

Следует отметить, что функции $\varphi_I \sim e^{-1/\theta\varphi}$ и $\varphi_{II} \sim \theta_\varphi - \theta_0$ имеют вполне определенный физический смысл соответственно скорости тепловыделения и конвективного теплоотвода из зоны реакции. Это обстоятельство весьма важно при определении устойчивости стационарного процесса горения, определяемого из условия $\varphi_I = \varphi_{II}$. В случае высокой теплопроводности среды (рис. 2, в) уравнение теплового баланса имеет вид¹

$$\lambda \cdot dT/dx|_{\varphi=0} = q(\rho_1 u_1 - \rho_2 u_2). \quad (8)$$

Значение $dT/dx|_{\varphi=0}$ может быть определено из решения уравнения

$$a \cdot dT/dx = d^2T/dx^2; \quad a = c/\lambda \cdot [(\rho_1 u_1 - \rho_2 u_2)/\beta + \rho_1 u_1]$$

при следующих граничных условиях: $T = T_\varphi$ при $x = 0$ и $T = T_0$ при $x = -\delta$;

$$dT/dx|_{\varphi=0} = a \cdot (T_\varphi - T_0) / (1 - e^{-a\delta}). \quad (9)$$

Используя это соотношение, получим из (8) следующее трансцендентное уравнение для определения φ_{II}

$$\varphi_{II} = \frac{(\theta_\varphi - \theta_0)(1 - e^{-a\delta})^{-1}}{\vartheta - \frac{1}{\beta}(\theta_\varphi - \theta_0)(1 - e^{-a\delta})^{-1}}. \quad (10)$$

Что касается зависимости $\varphi_I(\theta)$, то при конечных значениях коэффициента теплопроводности она определяется соотношениями (5), (6) с заменой параметра θ_0 на $\langle \theta \rangle = \int_0^1 \theta(\bar{x}) d\bar{x}$, $\bar{x} = x/\delta$, $\theta(\bar{x}) = \theta_\varphi - (\theta_\varphi - \theta_0)(1 - e^{-a|\bar{x}|}) / (1 - e^{-a\delta})$.

Модель реакционного слоя конечной ширины. Распределение параметров в пористой среде при наличии зоны реакции конечной ширины показано на рис. 2, г. В соответствии с этой моделью будем считать, что вне слоя ε скорость химической реакции равна нулю. Примем также, что распределение температуры в пределах зоны реакции линейное, а ширина этой зоны существенно меньше длины области фильтрации ($\varepsilon \ll \delta$). Последнее позволяет не учитывать изменения давления в пределах зоны горения и полагать $p_\varphi^2 = 0,5(p_1^2 + p_2^2)$.

Умножая второе уравнение системы (1) на βq и складывая его с уравнением энергии, получим

$$a \cdot dT/dx = d^2T/dx^2 - u_* \cdot q\beta/\lambda \cdot d\rho_m/dx. \quad (11)$$

¹ При $x > 0$ тепловой поток полагается равным нулю, что обеспечивает постоянство температуры за фронтом реакции.

Интегрируя уравнение (11) по x от $-\varepsilon/2$ до x , получим

$$a(T-T_*) = u_*(\rho_{m1} - \rho_m) \cdot q\beta/\lambda. \quad (12)$$

При $x = +\varepsilon/2$ $\rho_m = 0$; следовательно, $q\beta/\lambda \cdot u_* \rho_{m1} = a(T_\Phi - T_*)$. Учитывая последнее соотношение, из уравнения (11) найдем

$$\rho_m = a\lambda/q\beta u_* \cdot (T_\Phi - T). \quad (13)$$

При оценке толщины зоны реакции примем, что характеристический интервал температур, соответствующий зоне активного реагирования компонентов, равен $T_\Phi - T_* = \frac{RT_\Phi^2}{E}$. С другой стороны, $T_\Phi - T_* = \varepsilon \cdot dT/dx$. Из приведенных соотношений следует $\varepsilon = \frac{RT_\Phi^2}{E} \left(\frac{dT}{dx}\right)^{-1}$. Учитывая, что ε является малой величиной, можно принять $\frac{dT}{dx} \simeq \frac{dT}{dx} \Big|_{x = \frac{\varepsilon}{2}}$ и определять значение производной по формуле (9). В этом случае толщина зоны реакции

$$\varepsilon \simeq \frac{(1 - e^{-a\delta}) \theta_\Phi^2}{a(\theta_\Phi - \theta_0)}. \quad (14)$$

Запишем уравнение материального баланса для выделенной зоны

$$\rho_1 u_1 - \rho_2 u_2 = \int_{-\varepsilon/2}^{+\varepsilon/2} w dx \sim k_0 \rho' \rho'_m \exp\left(-\frac{1}{\theta'}\right) \varepsilon, \quad (15)$$

где ρ' , ρ'_m и θ' — значения плотностей и температуры, отвечающие максимальной скорости реакции.

Определяя, как и ранее, градиенты давления вне зоны реакции и учитывая, что $\theta' = \theta_\Phi / (1 + \theta_\Phi)$, преобразуем уравнение (15)

$$\Psi = 1 - \left[-\frac{\tau' f_3}{e^{\frac{1+\theta_\Phi}{\theta_\Phi}}} + \sqrt{\left(\frac{\tau' f_3}{e^{\frac{1+\theta_\Phi}{\theta_\Phi}}}\right)^2 + 2 \frac{1 - \kappa f_2}{f_1'}} \right]^2, \quad (16)$$

где $f_3 = [\langle \theta \rangle \theta_\Phi (1 + \theta_\Phi)] / (\theta_\Phi - \theta_0)$; $\tau' = \tau \cdot (1 - e^{-a\delta}) / a$. При допущении о малости ширины зоны реакции ε зависимость $\varphi_{II}(\theta)$ в модели слоя конечной ширины описывается соотношением (10).

Стационарные и критические режимы. Значения параметров, отвечающие стационарным режимам фильтрационного горения, могут быть найдены из совместного решения системы уравнений (6), (7) для квазигетерогенной модели и системы (6), (10), (16) для модели реакционного слоя конечной ширины.

Следуя [1], рассмотрим ход кривых $\varphi_I(\theta)$ и $\varphi_{II}(\theta)$ в диаграмме $\varphi - \theta$ и определим характер влияния различных параметров на стационарные уровни протекания процесса. Для однозначного определения профиля давления в окрестности волны горения выберем в качестве характерной длины расстояние δ , на котором давление за фронтом волны равно нулю ($\kappa = 0$).

На рис. 3 для ряда значений параметров θ и τ показан ход кривых φ_I и φ_{II} и указано (стрелками) направление возрастания соответствующего параметра. Из графика видно, что в общем случае кривые φ_I и φ_{II} имеют три точки пересечения. Двум из них (верхней

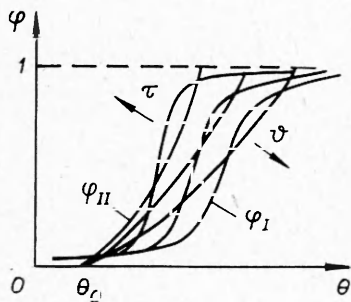


Рис. 3.

чениях температуры зона реакции охватывает всю область течения.

Решая совместно уравнения (6) и (7), получим трансцендентное уравнение, связывающее значение $\varphi_{ст}$ (и соответственно $\theta_{ст}$) с параметрами θ , θ_0 , τ . Исследование в общем виде этого весьма сложного уравнения сопряжено со значительными трудностями. Поэтому для выяснения характера зависимости $\varphi_{ст}$ от коэффициента фильтрации рассмотрим поведение кривой $\varphi_{ст}$ в окрестности нижней и верхней точек пересечения φ_I и φ_{II} . В первом случае (режим медленного окисления) можно принять, что $\theta_{ст} \approx \theta_0$. В соответствии с этим $\varphi_{ст} \approx \tau e^{-1/\theta_0}$. Отсюда следует, что увеличение коэффициента фильтрации (уменьшение τ) приводит к уменьшению $\varphi_{ст}$. Так как при низкотемпературном окислении $\varphi_{ст} \ll 1$, то значения коэффициента фильтрации, отвечающие стационарным режимам, ограничены снизу, т. е. $k_{\phi} \geq k_{\phi \min}$. В режиме высокотемпературного горения $\theta_{\phi} \gg \theta_0$ и $\varphi_{ст} \approx 1 - 1/(2\tau - \theta_{\phi}/\theta_0)$ увеличение k_{ϕ} приводит к уменьшению стационарных значений полноты выгорания газообразного окислителя. Поскольку верхним точкам пересечения кривых $\varphi_I(\theta)$ и $\varphi_{II}(\theta)$ отвечают $\varphi_{ст}$, близкие к единице, то значения k_{ϕ} , соответствующие стационарному режиму высокотемпературного горения, ограничены сверху, т. е. $k_{\phi} \leq k_{\phi \max}$. Таким образом, верхняя и нижняя ветви зависимости $\varphi_{ст}(k_{\phi})$ и соответственно $\theta_{ст}(k_{\phi})$ имеют вид ниспадающих кривых, ограниченных справа и слева. Общий вид кривой $\theta_{ст}(k_{\phi})$, включающей устойчивые и неустойчивые (штриховая линия) режимы, показан на рис. 4. На этом же графике отмечены точки, отвечающие критическим режимам воспламенения (В) и потухания (П), которые могут быть найдены из условия касания кривых φ_I и φ_{II} ($\varphi_I = \varphi_{II}$; $\varphi_I' = \varphi_{II}'$). Из рисунка видно, что увеличение коэффициента фильтрации (интенсификация подвода газообразного окислителя) приводит к снижению $\theta_{ст}$ и в конечном счете — к срыву горения (адиабатическому потуханию). Последнее связано с переохлаждением зоны горения избыточным потоком окислителя. Следует отметить, что учет теплопроводности пористой среды и конечной толщины зоны реакции не приводит к качественно новым результатам. Во всех случаях увеличение коэффициента фильтрации снижает стационарную температуру горения.

Тепловой режим при наличии теплообмена. Приведенные выше результаты относятся к адиабатическому горению, т. е. к такому процессу, при котором все тепло, выделившееся при реакции, идет на увеличение тепло содержания продуктов реакции. В реальных условиях часть тепла отводится в окружающую среду. Это приводит

и нижней) отвечают соответственно режимы устойчивого высокотемпературного горения и медленного окисления, а третьей — промежуточный неустойчивый режим.

Не обсуждая зависимость полноты выгорания газообразного окислителя и температуры горения от различных параметров (q , k_0 и др.), рассмотрим более подробно влияние коэффициента фильтрации на стационарные состояния. Отметим предварительно, что в рамках принятых моделей анализ режима медленного окисления является условным, так как при низких значе-

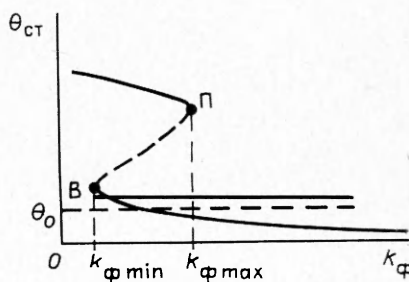


Рис. 4.

к изменению температурных уровней процесса — снижению стационарных значений температуры и появлению второй так называемой теплообменной пары критических состояний.

Рассмотрим вкратце особенности процесса при наличии теплообмена с окружающей средой. В этом случае уравнение теплового баланса (квазигетерогенная модель) можно записать в виде

$$\varphi_{II} = [(\theta_{\phi} - \theta_0) + Q(\theta)] : [\theta - 1/\beta \cdot (\theta_{\phi} - \theta_0)], \quad (17)$$

где $Q(\theta)$ — некоторая функция температуры, определяемая характером теплообмена.

Наличие в правой части уравнения (17) дополнительного члена, учитывающего тепловые потери, приводит при уменьшении коэффициента фильтрации к смещению кривых $\varphi_{II}(\theta)$ к началу координат. При достаточно малых значениях k_{ϕ} кривые $\varphi_I(\theta)$ и $\varphi_{II}(\theta)$ теряют на верхнем уровне общую точку, что соответствует срыву горения. Потухание при малых k_{ϕ} происходит из-за уменьшения потока газообразного окислителя, поступающего в зону реакции, и соответственно уменьшения общего тепловыделения при практически неизменной величине тепловых потерь. Это естественно приводит к снижению температуры и в конечном счете — к потуханию.

В заключение отметим, что приведенный выше анализ относится к режиму так называемой встречной фильтрации, при которой поток газообразного окислителя направлен навстречу волне горения. Развитый подход может быть применен и к исследованию фильтрационного горения при спутной фильтрации. Особенностью такого процесса является фильтрация окислителя к зоне реакции через слой продукта. В этом случае определяющее влияние на протекание процесса будут оказывать свойства продукта (его пористость, коэффициент фильтрации), которые могут существенно отличаться от свойств исходного материала. Учет этих эффектов в рамках рассматриваемого подхода не составляет принципиальных трудностей.

Ленинград

*Поступила в редакцию
16/VIII 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Вулис. Тепловой режим горения. М., Госэнергоиздат, 1954.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИСТЕРЕЗИСНОГО ГОРЕНИЯ ГАЗА В ЛАМИНАРНОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

Л. Ю. Артюх, Э. А. Закарин

1. Теоретический анализ гистерезисных эффектов связан с поиском возможных неоднозначных решений исходной системы уравнений. Теория теплового режима горения, развитая в работах Д. А. Франк-Каменецкого, Я. Б. Зельдовича [1] и Л. А. Вулиса [2], изучает гистерезисные явления при неравновесном горении¹ на основе нульмерной

¹ Имеется в виду горение с конечной скоростью реакции.