

УДК 536.46

## ВЛИЯНИЕ СТОХАСТИЧНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ГАЗОВЗВЕСИ НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФРОНТА ГОРЕНИЯ

П. С. Гринчук

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь  
gps@hmti.ac.by

Предложена статистическая модель горения газозвеси твердых частиц, в которой учитывается влияние стохастического пространственного распределения частиц на скорость фронта горения. В качестве основного математического аппарата модели использовано распределение Бозе — Эйнштейна в представлении чисел заполнения. Модель позволила объяснить наблюдаемый в ряде экспериментальных работ эффект, связанный со смещением максимума скорости фронта горения в область газозвесей, богатых топливом. Приведены оценки пределов применимости предложенной статистической модели к реальным газозвесям.

Ключевые слова: газозвесь, волна горения, случайная пространственная структура, распределение Бозе — Эйнштейна.

### ВВЕДЕНИЕ

Горение газозвесей лежит в основе ряда технологических процессов и техногенных явлений. Среди них наибольший интерес вызывают энергетические технологии (сжигание пылеугольных топлив и мазута), горение жидких моторных топлив, твердых ракетных топлив, распространение пожаров при возгорании пылегазовых смесей и др. [1, 2]. Несмотря на большой объем проведенных исследований, остается ряд проблем, требующих дальнейшего развития теоретических представлений о горении газозвесей. Один из таких вопросов связан с влиянием случайного пространственного распределения частиц газозвеси на ее горение.

Основной мотивацией данной работы послужили некоторые экспериментальные факты, наблюдавшиеся при горении различных газозвесей [3–5] с характерным размером частиц  $5 \div 10$  мкм, которые, по нашему мнению, не укладываются в рамки традиционных представлений. В указанных работах максимум на измеренной зависимости скорости распространения фронта горения от концентрации частиц топлива достаточно сильно смещен в область смесей, богатых топливом, в то время как согласно классическим представлениям теории горения максимум скорости должен достигаться при стехиометрическом соотношении топ-

лива и окислителя [6]. Если обобщить экспериментальные факты, представленные в работах [3–5], можно констатировать следующее: существует класс газозвесей твердых частиц, при горении которых максимум скорости фронта горения находится в области богатых топливом смесей, смещение по концентрации при этом составляет  $50 \div 70$  % от стехиометрического, а максимум скорости фронта превышает скорость фронта при стехиометрии на  $30 \div 50$  %. Такое смещение невозможно объяснить погрешностями измерения. Важно отметить, что эта особенность проявляется далеко не во всех экспериментах.

Возможно, указанное смещение связано с термодинамическими особенностями конкретного вещества. Наиболее вероятно, что такими особенностями может обладать полиметилметакрилат (ПММА), горение которого исследовалось в работе [3]. Чтобы убедиться в этом, мы провели вычисление адиабатической температуры горения ПММА (химическая формула  $C_5H_8O_2$ ) в воздухе. Согласно результатам моделирования (рис. 1) смещение максимума температуры в область богатых смесей составляет  $\approx 2.5$  % от стехиометрической концентрации. Адиабатическая температура при этом увеличивается всего на 5 К по сравнению с температурой при стехиометрии. Такое увеличение может привести к росту скорости фронта горения лишь на 1 % и не объясняет описанных выше экспериментальных фактов.

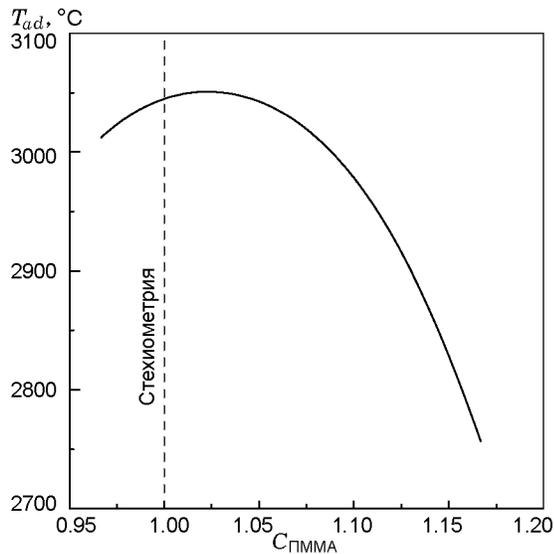


Рис. 1. Адиабатическая температура при горении смеси ПММА и воздуха в зависимости от относительной концентрации ПММА

Мы полагаем, что объяснение экспериментально наблюдаемому смещению максимума скорости фронта горения в область богатых топливом смесей следует искать в пространственной неоднородности распределения частиц топлива. Ниже предлагается статистическая модель, позволяющая количественно оценить влияние стохастического распределения частиц топлива по пространству на распространение фронта горения.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для тепловой модели распространения волны горения по газозвеси воспользуемся постановкой задачи, приведенной в работе [7]. Там полагается, что одномерная волна горения распространяется в бесконечном пространстве от  $x = -\infty$  до  $x = +\infty$ . Стадия инициирования волны горения не рассматривается. Скорость горения определяется аррениусовской кинетикой с энергией активации  $E$ . Все характеристики системы рассматриваются в приближении взаимопроникающих континуумов, т. е. изначально частицы газозвеси считаются равномерно распределенными по пространству. Модель базируется на уравнении теплопроводности с источниковыми (горение) и стоковыми (испарение частиц) членами, уравнениях сохранения массы для твердой и газовой фаз,

уравнении состояния для газовой смеси. В [7] получено аналитическое соотношение, связывающее скорость фронта горения с его температурой и с теплофизическими и термодинамическими свойствами системы:

$$u^2 = \frac{2(1+b)\nu_F \bar{\lambda}_u B \epsilon^2}{\rho_u c} \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right). \quad (1)$$

Здесь  $u$  — скорость фронта горения газозвеси,  $T_f$  — температура во фронте горения,  $\bar{\lambda}_u$  — теплопроводность газовой смеси,  $b$  — безразмерная массовая концентрация топлива на границе между зоной конвекции (перемешивания) и зоной реакции [7],  $B$  — предэкспоненциальный множитель в кинетике Аррениуса,  $\nu_F$  — стехиометрический коэффициент реакции окисления,  $\rho_u$  — плотность газозвеси,  $c$  — теплоемкость газозвеси,  $R$  — универсальная газовая постоянная. Параметр  $\epsilon$ , фактически являющийся обратной величиной числа Зельдовича  $\epsilon = 1/Ze$ , определяется соотношением

$$\epsilon = \frac{RT_f^2}{E(T_f - T_0)} \approx \frac{RT_f}{E}. \quad (2)$$

Тогда для скорости фронта волны горения в газозвеси может быть записана следующая приближенная формула:

$$u \approx A_* T_f \exp\left(-\frac{E}{2RT_f}\right), \quad (3)$$

где  $A_* = \frac{R}{E} \sqrt{\frac{2(1+b)\nu_F \bar{\lambda}_u B}{\rho_u c}}$  — константа, которая определяется свойствами системы и не зависит от концентрации топлива.

Дальнейшие рассуждения, связанные с описанием влияния стохастической структуры, основаны на уравнении (3). Главная особенность предлагаемой ниже модели состоит в том, что для описания средней степени конверсии частиц топлива при их случайном распределении по пространству используется статистическая модель. Температура фронта при этом полагается пропорциональной степени конверсии топлива. Перейдем далее к основной части работы — модели пространственной структуры газозвеси.

## РОЛЬ СТОХАСТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ

Влияние стохастической пространственной структуры системы на ее горение изучалось в теории горения и ранее. Так, статистический подход использовался при моделировании турбулентного горения газов [8]. Для гетерогенных конденсированных систем влияние стохастической структуры на распространение фронта горения исследовалось в работах [9–12]. Статистическому описанию горения газозвесей посвящен также ряд теоретических работ [13–20]. В работе [15], например, применялся математический аппарат функции плотности распределения вероятности. Авторы предприняли попытку учесть полидисперсность смеси и возможную миграцию горящих частиц в пространстве. Аналогичным был подход и в работе [16]. В [17, 18] для описания горения газозвесей с легкоиспаряющимся топливом (жидкое топливо) использовался математический аппарат теории перколяции [21]. Авторы анализировали роль пространственных кластеров, неизбежно образующихся в системе со случайным распределением частиц по пространству, в горении такой системы.

Для целей данной работы наиболее близок подход, развитый в [13], где авторы пытались учесть не только случайность пространственного распределения топлива, но и дискретность самих частиц топлива. Общей проблемой указанных работ, с нашей точки зрения, является достаточно сложный математический аппарат, который позволяет сформулировать задачу, но не позволяет продвинуться далеко в ее решении, провести общий анализ проблемы. В упомянутых работах авторы вынуждены были прибегать к использованию эмпирических коэффициентов, что также ограничивает применимость обсуждаемых подходов.

В данной работе предлагается упрощенная модель процесса горения газозвеси, предназначенная для количественного описания влияния хаотического пространственного распределения частиц топлива на одну из основных наблюдаемых макроскопических характеристик — скорость фронта горения.

Прежде чем перейти к построению модели структуры, выполним несколько оценок, необходимых для обоснования принятых допущений. Оценки проведем на примере ПММА. Горение газозвеси частиц ПММА экспериментально исследовано в работе [3]. Средний

диаметр частиц ПММА составлял  $5 \div 7$  мкм. По стехиометрии реакции горения  $C_5H_8O_2 + 6O_2 \rightarrow 5CO_2 + 4H_2O$  на 1 моль ПММА приходится 6 молей кислорода, выступающего в роли окислителя. Пересчет на объемные соотношения при нормальных условиях показывает, что на одну частицу топлива диаметром 5 мкм приходится окислителя (воздуха) в 7500 раз больше, чем объем частицы. В условиях горения (характерная температура во фронте  $\approx 1100$  °С [22]) этот объем увеличится еще в четыре раза. Если данный окислитель заключить теперь в кубическую ячейку, то размер ячейки превысит размер частицы в 25 раз и составит  $L_{st} \approx 120$  мкм при нормальных условиях и  $L_{st} \approx 190$  мкм при температуре горения. Назовем условно такую ячейку стехиометрической. Характерные значения скорости фронта горения, наблюдавшиеся в [3], составляют  $u \approx 1$  м/с. Фронт горения, движущийся с такой скоростью, проходит одну ячейку за время  $\tau_c \approx 1.2 \cdot 10^{-4}$  с. Коэффициент диффузии кислорода в воздухе при температуре горения данной системы равен  $D_{O_2} \approx 1.5 \div 1.7 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с [23]. За время прохождения фронта через ячейку кислород диффундирует на расстояние  $L_D \sim \sqrt{D_{O_2} \tau_c} \approx 140$  мкм. Это расстояние сопоставимо с характерным размером ячейки  $L_{st}$ . Можно предположить, что на временном интервале  $\tau_c$ , соответствующем прохождению фронта через ячейку, в первом приближении можно пренебречь массообменом окислителя между ячейками. Конвективным массопереносом в данном случае также можно пренебречь, поскольку конвективные потоки направлены из горячей зоны, бедной окислителем, в холодную. Это означает, что конвективные потоки не приведут к существенному перераспределению окислителя в системе. Более того, отдельные измерения в эксперименте [3] проводились в условиях невесомости, где естественная конвекция вообще отсутствует.

Рассмотрим далее систему, состоящую из монодисперсных сферических частиц топлива, хаотично распределенных по пространству и находящихся неподвижно в среде газообразного окислителя. По поводу допущения о монодисперсности системы отметим следующее. В работе [24] исследовалось горение газозвесей полидисперсных порошков алюминия, в частности рассмотрены различия в динамике горения порошков при учете полидисперсности частиц и в предположении одинаковости их раз-

мера. Авторы [24] показали, что эти различия проявляются только на поздней стадии горения и обусловлены наличием в порошке фракции с крупными частицами. Таким образом, монодисперсность системы представляется разумным приближением для рассматриваемой задачи.

Ключевым моментом нашей модели является способ разбиения объема  $V$ , занимаемого газозвесью, на ячейки. Весь объем системы разбивается на одинаковые кубические ячейки, объем  $V_0$  каждой из них равен такому объему газообразного окислителя при начальных условиях, которого достаточно для полного сгорания одной частицы топлива. Это и есть упомянутые выше стехиометрические ячейки. Тогда любое начальное пространственное распределение частиц топлива системы перед прохождением по ней волны горения можно описать на языке распределения частиц топлива по стехиометрическим ячейкам. При этом для вычисления макроскопических свойств системы, таких как скорость волны горения, температура горения и т. д., необходимо рассматривать как разбиение пространства на ячейки, так и распределение частиц топлива по ячейкам в контексте статистического ансамбля.

Как известно, для описания ансамбля тождественных частиц в статистической физике широко используются распределения Больцмана, Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна [25]. Отличительной особенностью последнего является то, что в бозе-системе в одном квантовом состоянии (т. е. на определенном энергетическом уровне) может находиться произвольное число частиц, от нуля до бесконечности. Отметим, что в рассматриваемой в данном случае задаче речь идет не об описании каких-либо квантовых явлений в процессе горения, а лишь о применении соответствующего математического аппарата для решения задачи. Для использования этого аппарата обратимся к следующим аналогиям. Во-первых, если до начала прохождения фронта горения по газозвеси поменять местами две любые частицы топлива в любых ячейках, то благодаря монодисперсности частиц физика рассматриваемого процесса никак не изменится. Это свойство аналогично свойству тождественности квантовых частиц. Во-вторых, согласно приведенным выше оценкам в одной ячейке одновременно может находиться большое количество частиц, вплоть до нескольких тысяч.

Это свойство аналогично возможности большому количеству квантовых частиц одновременно находиться в одном квантовом состоянии в бозе-системах. Отметим, что в отличие от этого распределения в распределении Больцмана два состояния с одинаковыми числами заполнения, отличающиеся перестановкой двух частиц, считаются разными. Указанные аналогии позволяют применить к описанию распределения монодисперсных частиц газозвеси по пространству (фактически, по стехиометрическим ячейкам) математический аппарат, используемый для описания распределения квантовых бозе-частиц по энергетическим уровням систем, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна. При этом стехиометрическая ячейка является аналогом квантового состояния для квантовой бозе-системы, а частица — аналогом квантовой бозе-частицы.

Следующим важным допущением модели является предположение о том, что газообразный окислитель, находящийся в произвольной ячейке, полностью расходуется на экзотермическую реакцию, но только с частицами топлива, находящимися в этой ячейке. Если внутри ячейки нет ни одной частицы топлива, то окислитель внутри нее в реакцию не вступает. Фактически это означает, что во время прохождения фронта волны горения через ячейку мы пренебрегаем массообменом между данной и соседними ячейками. Оценки, обосновывающие это предположение, приведены выше.

Предположим также, что если в ячейке содержится несколько частиц, то окислитель между ними распределяется поровну. С точки зрения математической модели это означает, что если в стехиометрической ячейке находится  $k$  частиц топлива, то степень конверсии каждой из них сразу после прохождения фронта горения по ячейке равна  $\eta = 1/k$ .

В рамках развиваемого подхода полагаем, что температура горения, определяющая скорость фронта в (3), пропорциональна концентрации топлива в системе  $C_f$  и средней степени конверсии топлива  $\langle \eta(C_f) \rangle$  при данной концентрации:

$$T_f(C_f) \sim C_f \langle \eta(C_f) \rangle. \quad (4)$$

Таким образом, в нашей модели температура фронта горения пропорциональна количеству сгоревшего топлива. В системах с однородным и стохастическим распределениями топлива по пространству при прочих равных

условиях степени конверсии топлива, а следовательно, и температуры горения отличаются. Рассмотрим далее алгоритм, позволяющий вычислить среднюю степень конверсии с использованием статистической модели.

Пусть газозвесь занимает пространство объемом  $V$  и состоит из  $N$  стехиометрических ячеек ( $V = NV_0$ ). Пусть  $n$  частиц топлива распределены хаотично по стехиометрическим ячейкам системы. Такое распределение удобно описывать на языке чисел заполнения, хорошо известном в статистической физике [25]. Упорядочим все ячейки системы, присвоив им номера от 1 до  $N$ . Тогда произвольное состояние  $\{\lambda\}$  системы описывается набором  $N$  чисел заполнения  $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N\}$ , где  $\lambda_i$  — число частиц в ячейке с номером  $i$ . Числа заполнения  $\lambda_i$  могут принимать любые значения от 0 до  $n$ . При этом выполняется условие

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i = n. \quad (5)$$

Средний по системе коэффициент избытка топлива  $\phi$  в наших обозначениях определяется как  $\phi = n/N$ . Для удобства дальнейших вычислений перепишем выражение (4), используя данный коэффициент:

$$T_f(\phi) \sim T_* \phi \langle \eta(\phi) \rangle. \quad (6)$$

Тогда для нахождения скорости фронта горения согласно выражениям (3) и (6) необходимо найти среднюю степень конверсии топлива. Итак, пусть имеется  $N$  ячеек, по которым абсолютно хаотично распределено  $n$  частиц. Если система находится в состоянии  $\{\lambda\}$  с числами заполнения  $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_N\}$ , то средняя степень конверсии топлива в этом состоянии определяется как

$$\eta(\lambda) = \sum_{i=1, \lambda_i > 0}^N \frac{1}{\lambda_i}, \quad (7)$$

а средняя степень конверсии по системе — выражением

$$\langle \eta(\phi) \rangle = \sum_{\{\lambda\}} P(\lambda) \eta(\lambda). \quad (8)$$

Здесь суммирование ведется по всем возможным состояниям  $\{\lambda\}$  системы с различными числами заполнения;  $P(\lambda)$  — вероятность реализации состояния  $\{\lambda\}$ . Таким образом, для

нахождения средней степени конверсии топлива необходимо решить две задачи: найти все возможные комбинации чисел заполнения системы при заданных  $N$  и  $n$ ; найти вероятность реализации (фактически, функцию распределения вероятности) каждой комбинации этих чисел заполнения  $P(\lambda)$ . Цепочка рассуждений и аналогий, приведенная выше, позволяет в качестве функции распределения вероятности  $P(\lambda)$  использовать распределение Бозе — Эйнштейна.

Отметим, что распределение Бозе — Эйнштейна в представлении чисел заполнения было получено в работе [26]. Именно в таком виде это распределение необходимо для нашей задачи. Конечная формула распределения имеет вид [26]

$$P(\lambda) = \frac{1}{f_1! f_2! \dots f_t!} \frac{n! N! (N-1)!}{(N+n-1)! (N-m)!}. \quad (9)$$

Используется следующее представление разбиения числа  $n$ :  $\lambda(n, m) = \{\lambda_1, \dots, \lambda_m\} = \{1^{f_1}, 2^{f_2}, \dots, \lambda_t^{f_t}\}$ . Число  $n$  разбито на  $m$  слагаемых, при этом 1 входит в разбиение  $f_1$  раз, 2 —  $f_2$  раз и т. д. Максимальное число в разбиении равно  $\lambda_t$ , и оно входит в разбиение  $f_t$  раз. С деталями можно ознакомиться в работе [26]. Использование формулы (9) предполагает применение численных расчетов. Поиск всех разбиений числа  $n$  на  $m$  слагаемых может быть выполнен на основе алгоритма лексикографического упорядочивания Гиденбурга [27]. Это достаточно сложная проблема с точки зрения вычислительных ресурсов. Число всех разбиений числа  $n$ , которое обозначается как  $p(n)$ , растет очень быстро с увеличением  $n$ . Так,  $p(10) = 42$ ,  $p(50) = 204\,226$ ,  $p(100) = 190\,569\,292$ ,  $p(200) = 3\,972\,999\,029\,388$  [27]. Если система состоит из большого числа частиц  $n > 10^3$ , то прямое использование (9) становится затруднительным. Однако, как показано в [26], в ряде случаев достаточную для практических приложений точность можно получить, ограничившись случаем  $n \approx 10^2$ .

Для нахождения абсолютной величины скорости по уравнению (3) необходимо знать все параметры системы, входящие в комплекс  $A_*$ , а также знать фактическую температуру горения  $T_f$ . В данной работе нас интересует в первую очередь относительное изменение скорости при изменении концентрации горючих частиц. В качестве базовой величины для сравнения выбираем скорость волны при стехио-

метрическом соотношении окислителя и топлива ( $\phi = 1$ ). Тогда на основе уравнений (3) и (6) можно записать соотношение

$$U(\phi) = \frac{u(\phi)}{u_{st}(1)} \approx \frac{\phi \langle \eta(\phi) \rangle}{\langle \eta(1) \rangle} \exp \left[ -\frac{E}{2RT_f(1)} \left( 1 - \frac{\langle \eta(1) \rangle}{\phi \langle \eta(\phi) \rangle} \right) \right]. \quad (10)$$

Его мы и используем для вычисления относительной скорости фронта горения в зависимости от концентрации топлива.

По разработанной статистической модели была вычислена средняя степень конверсии топлива в зависимости от его концентрации. Вычисления проводились при  $N = 60$ . Как было показано в [26], в этом случае точность вычисления степени конверсии, обусловленная конечным размером системы, составляет  $\approx 1\%$ . Мы полагаем, что эта точность заведомо выше, чем общая точность предлагаемой статистической модели с учетом всех сделанных допущений. Полученная расчетная зависимость приведена на рис. 2. Отметим, что в рамках классических представлений топливо в концентрации меньше стехиометрической должно сгорать полностью. В то же время предлагаемая

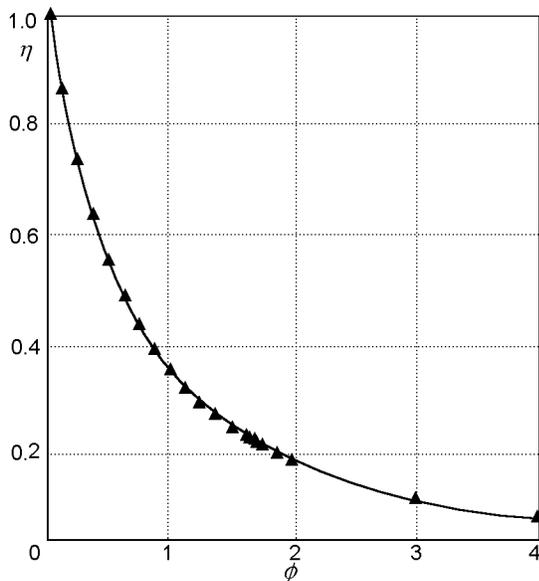


Рис. 2. Зависимость средней степени конверсии топлива от коэффициента избытка топлива, вычисленная в рамках предлагаемой статистической модели ( $N = 60$ )

статистическая модель предсказывает, что даже при стехиометрическом соотношении топлива и окислителя за время прохождения волны горения в окрестностях частицы топлива прореагирует чуть больше трети топлива. Температура горения (6) и скорость фронта горения (10) зависят от количества прореагировавшего топлива. Его суммарное количество представляет собой произведение двух функций — монотонно убывающей степени конверсии и монотонно возрастающей концентрации. Такое произведение всегда имеет экстремум. Разработанная модель предсказывает, что этот экстремум смещен в область смесей, богатых топливом. При этом максимум температуры горения, определяемой по соотношению (6), достигается при концентрации, на 67 % превышающей стехиометрическую. Температура горения при этом превосходит температуру стехиометрической смеси на 5.5 %.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Для удобства сопоставления экспериментальные данные также нормируем на скорость фронта горения при стехиометрии. Если на одном графике сопоставляется несколько экспериментальных зависимостей, то каждая из них нормируется на свое значение скорости, измеренное при стехиометрии.

### Горение ПММА

На рис. 3 приведены данные расчета горения газозвеси ПММА и экспериментов [3]. Наблюдается их удовлетворительное соответствие. Отметим, что за смещение точки максимальной скорости фронта горения в область богатых топливом газозвесей отвечает как раз стохастичность пространственного распределения топлива. Значение максимальной относительной скорости фронта в точке экстремума в рамках предложенной модели определяется уже не только статистическим распределением, но и энергией активации  $E$  и температурой фронта при стехиометрии  $T_f(1)$ .

### Горение алюминия

Одним из наиболее популярных и практически значимых материалов является алюминий. Горению газозвеси алюминия посвяще-

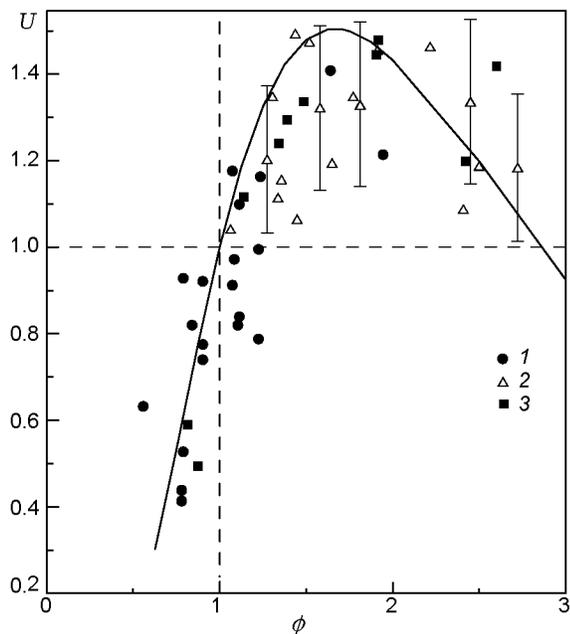


Рис. 3. Зависимость относительной скорости фронта горения газозвеси ПММА в воздухе от коэффициента избытка топлива:

1–3 — данные экспериментов [3]: 1 — средний диаметр частиц  $d_p = 4.8$  мкм, горение в условиях нормальной гравитации, 2 —  $d_p \approx 7.2$  мкм, нормальная гравитация, 3 —  $d_p \approx 7.2$  мкм, микрогравитация; сплошная линия — результаты расчета по предлагаемой модели с использованием уравнения (10) с параметрами  $T_f(1) \approx 1400$  К [22] и  $E \approx 160$  кДж/моль [28]

ны десятки экспериментальных и теоретических работ. На рис. 4 представлены результаты расчета скорости фронта горения газозвеси алюминия в воздухе в сопоставлении с данными экспериментов [4, 29–31]. Объединяет эти работы прежде всего близкий средний размер частиц алюминия — около 6 мкм.

На рис. 5 приведены результаты аналогичных расчетов в сопоставлении с данными экспериментов [33], отличающиеся тем, что горение газозвеси алюминия происходило в обогащенной кислородом смеси с объемной концентрацией  $C_{O_2} = 28.5\%$ . Видно, что и для этой системы расчетные и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются.

### Горение железа

Еще одним технически важным материалом является железо. На рис. 6 сопоставлены результаты расчета скорости фронта горения газозвеси железа в воздухе с данными экспе-

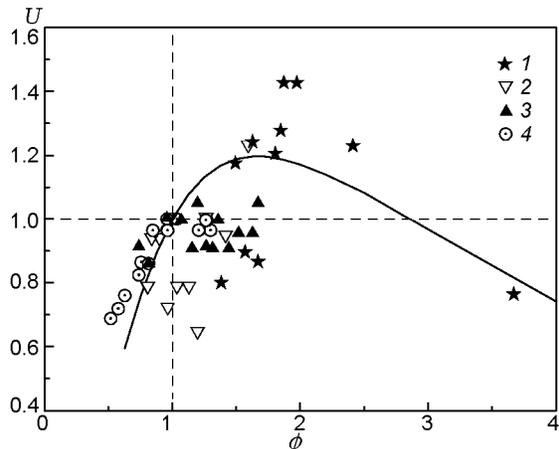


Рис. 4. Зависимость относительной скорости фронта горения газозвеси алюминия в воздухе от коэффициента избытка топлива:

эксперимент: 1 — данные [4],  $d_p \approx 6$  мкм, 2 — данные [29],  $d_p \approx 6$  мкм, 3 — данные [30],  $d_p \approx 5$  мкм, 4 — данные [31],  $d_p \approx 6$  мкм; сплошная линия — результаты расчета по предлагаемой модели с использованием уравнения (10) с параметрами  $T_f(1) = 3300$  К [4] и  $E = 134$  кДж/моль [32]

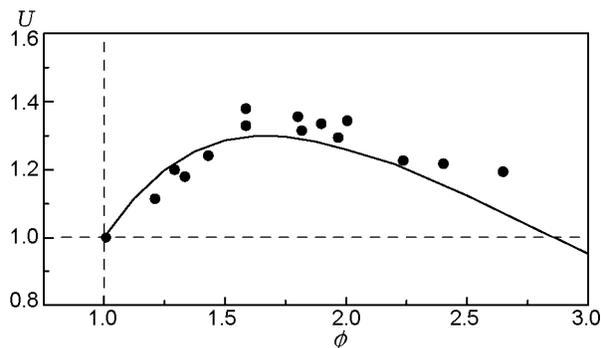


Рис. 5. Зависимость относительной скорости фронта горения газозвеси алюминия в воздухе, обогащенном кислородом, от коэффициента избытка топлива:

точки — экспериментальные данные [33],  $d_p \approx 5.7$  мкм,  $C_{O_2} = 28.5\%$ ; сплошная линия — результаты расчета по предлагаемой модели с использованием уравнения (10) с параметрами  $T_f(1) = 2000$  К [33] и  $E = 134$  кДж/моль [32]

риментов [34] (характерный размер частиц железа  $\approx 3$  мкм). Видно, что они также находятся в удовлетворительном соответствии, некоторое ухудшение наблюдается в области высоких концентраций ( $\phi \gtrsim 1.5$ ).

Спектральное исследование диффузионного факела при горении частиц железа [35] показало, что продукты сгорания имеют кристал-

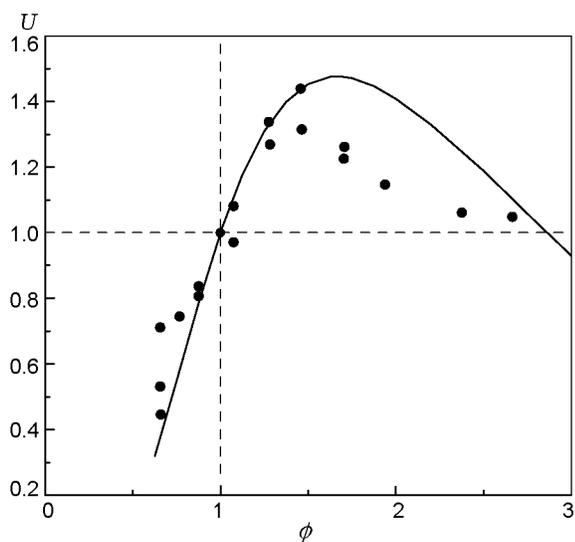


Рис. 6. Зависимость относительной скорости фронта горения газозвеси железа в воздухе от коэффициента избытка топлива:

точки — экспериментальные данные [34],  $d_p \approx 3$  мкм; сплошная линия — результаты расчета по предлагаемой модели с использованием уравнения (10) с параметрами  $T_f(1) = 1500$  К [34] и  $E = 162$  кДж/моль [34] (см. работу [36] и библиографию в ней)

лическую фазу магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Мы использовали этот факт при вычислениях по предложенной нами модели. Стехиометрическая концентрация железа в реакции  $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  при атмосферном давлении равна  $C_{st} \approx 0.733$  кг/м<sup>3</sup>. Температура горения смеси при стехиометрической концентрации измерена в работе [34] —  $T_f(1) \approx 1500$  К. Скорость фронта горения при стехиометрии составляет  $u_{st} \approx 0.25$  м/с. Энергия активации для железа взята из работы [36], в которой указано, что по данным семи экспериментальных работ энергия активации высокотемпературного окисления железа изменяется в пределах  $102 \div 222$  кДж/моль. В нашей модели принято среднее значение  $E \approx 162$  кДж/моль.

Таким образом, на примере трех различных веществ мы продемонстрировали работоспособность предложенной статистической модели горения газозвесей. В этой модели становится понятной причина смещения максимума скорости фронта горения в область богатых топливом смесей. При стехиометрическом соотношении, когда на каждую ячейку с окислителем в среднем приходится всего одна частица топлива, в силу случайного характера рас-

пределения частиц по пространству некоторые ячейки с газообразным окислителем остаются незаполненными. Газ в этих ячейках играет роль балласта. В дополнение к этому сгорание частиц является неполным и скорость фронта, напрямую связанная с тепловыделением, не достигает максимума. Догорание оставшегося свободного кислорода происходит уже за фронтом горения. Когда частиц топлива становится существенно больше, чем ячеек с окислителем, то во всех ячейках находится хотя бы одна частица топлива и в окрестности фронта горения в реакцию успевает вступить весь окислитель. При этом достигается как максимум тепловыделения, так и максимум скорости фронта горения.

Необходимо отметить, что предложенная модель не является универсальной и имеет свои пределы применимости. Существует большое количество экспериментальных работ по горению газозвесей, в которых не наблюдалось смещения максимума скорости фронта горения от положения при стехиометрическом соотношении компонентов либо скорость фронта почти не зависела от концентрации. Однозначно ответить на вопрос, почему так происходит, в рамках этой работы мы не сможем. Выскажем только предположение о том, какие факторы в большей степени влияют на проявление стохастичности пространственной структуры при горении газозвесей. Во-первых, это гетерогенность системы, означающая, что среднее расстояние между частицами должно быть много больше размера частиц. Если это условие не выполняется, то существенную роль начинают играть коллективные эффекты, связанные со взаимным влиянием близкорасположенных частиц. Во-вторых, это летучесть вещества топлива. Если вещество частицы топлива еще в зоне прогрева волны горения успевает частично или полностью испариться, то горение системы определяется уже газофазными процессами и реакциями. Существуют, вероятно, и другие факторы. Но обсуждение всех нюансов затронутой проблемы не представляется возможным выполнить в рамках одной статьи.

Попробуем установить границы применимости предложенной модели к реальным газозвесям. Основным условием, позволяющим разбить пространство на стехиометрические ячейки, является отсутствие массообмена между ними. В первом приближении это означает, что характерное расстояние  $L_d$  для диффузии

окислителя (кислорода) за время прохождения фронта горения в окрестности частицы должно быть меньше характерного размера стехиометрической ячейки  $L_{st}$ . Оценим, какие ограничения накладывает это условие на размер частиц.

Пусть при стехиометрическом соотношении топлива и окислителя на 1 моль топлива приходится  $\psi$  молей окислителя. Топливо состоит из частиц диаметром  $d_p$ , его плотность  $\rho_p$ , молярная масса  $M_f$ . Пусть давление газа, в котором происходит горение, равно  $p$ , объемная концентрация окислителя в газе равна  $C_{ox}$ , а температура во фронте горения при стехиометрическом соотношении —  $T_{st}$ . Характерный размер стехиометрической ячейки может быть определен как

$$L_{st} = \left( \frac{\psi \rho_p R T_{st}}{6p C_{ox} M_f} \right)^{1/3} d_p = \gamma_{st} d_p. \quad (11)$$

Тогда из условия  $L_d < L_{st}$  получаем ограничение для предельного диаметра частиц топлива:

$$d_{p,cr} > \frac{D_{O_2}(T_{st})}{\gamma_{st} U_c}. \quad (12)$$

Оценка данного характерного размера частиц для описанных в работе газозвесей дает следующие результаты: для ПММА —  $d_{p,cr} \approx 8$  мкм, для алюминия —  $d_{p,cr} \approx 19$  мкм, для железа —  $d_{p,cr} \approx 24$  мкм. В упоминавшихся выше экспериментальных работах средние размеры частиц газозвеси были несколько меньше. Вероятно, при получении оценки (12) мы упустили из виду какое-то важное обстоятельство. Более глубокий анализ показал, что в данном случае нельзя пользоваться обычным молекулярным коэффициентом диффузии. Специфика волны горения состоит в том, что в окрестности фронта горения имеется сильный градиент концентрации окислителя и очень большой градиент температуры. Вследствие большого градиента температуры транспорт окислителя мы должны рассматривать не с точки зрения обычной молекулярной диффузии, а с позиций термодиффузии. В этом случае у переноса примеси существуют две движущие силы — градиент концентрации и градиент температуры. Обычный коэффициент диффузии для газов определяется соотношением Эйнштейна:  $D = k_B T / 6\pi r \nu$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $r$  — радиус диффундирующих броуновских

частиц,  $\nu$  — вязкость газа. В работе [37] показано, что при наличии градиента температуры к соотношению Эйнштейна необходимо сделать поправку:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \nu} \left( 1 + \frac{\partial T / \partial x c}{\partial c / \partial x T} \right). \quad (13)$$

Важно, что градиенты температуры и концентрации, фигурирующие в выражении (13), в волне горения всегда направлены в противоположные стороны. Поэтому корректирующий множитель в (13) всегда меньше единицы. В волне горения градиент температуры всегда препятствует транспорту окислителя из более холодной области к несгоревшей частице в горячей области. Эффективный коэффициент диффузии при этом существенно меньше молекулярного. Поскольку описанный выше характерный размер частиц  $d_{p,cr}$  пропорционален коэффициенту диффузии (уравнение (12)), то реальный критический размер частиц топлива, определяющий пределы применимости модели, может быть в несколько раз ниже (все определяют градиенты).

В качестве аргумента в пользу данных рассуждений приведем результаты измерения скорости фронта горения для газозвеси наноразмерного алюминия ( $d_p \approx 250$  нм) [4] (рис. 7). В этом случае скорость фронта монотонно уменьшается с ростом концентрации, что качественно отличается от горения газозвеси частиц алюминия, имеющих на порядок больший размер (см. рис. 4, 5). Качественно эта ситуация ближе к горению газовой смеси, чем к горению обсуждавшихся выше гетерогенных газозвесей.

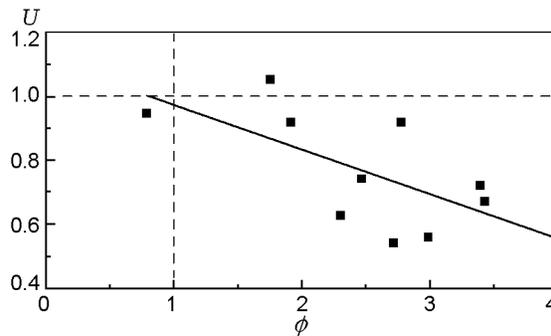


Рис. 7. Зависимость относительной скорости фронта горения газозвеси наноразмерного алюминия в воздухе от коэффициента избытка топлива (экспериментальные данные [4],  $d_p \approx 250$  нм)

В заключение необходимо отметить еще один важный момент. В нашей модели предполагается, что прохождение фронта горения через облако частиц не вызывает существенного пространственного перераспределения частиц топлива в зоне горения. Это означает, что мы пренебрегаем движением частиц во время прохождения фронта через ячейку. Отметим, что смещение частицы на расстояние, сопоставимое с характерным размером стехиометрической ячейки, принципиально не меняет общих теоретических построений модели. Тем не менее указанное допущение является достаточно сильным. Так, вопрос перераспределения частиц в окрестности фронта горения исследовался экспериментально в работе [38] для газовзвеси железа. Было показано, что вблизи фронта горения концентрация частиц возрастает в 2.6 раза по сравнению с невозмущенной областью перед фронтом. Мы полагаем, что учет этого эффекта позволит сделать поправку к полученным в данной работе результатам, но общей картины существенно не изменит.

Предложенная статистическая модель является лишь одним из шагов на пути к пониманию взаимосвязи характеристик процесса горения газовзвеси с ее случайной пространственной структурой. Эта модель, безусловно, требует дальнейшего развития и уточнения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена статистическая модель горения газовзвеси твердых частиц, учитывающая влияние стохастического пространственного распределения частиц на скорость фронта горения. Получено качественное и удовлетворительное количественное соответствие предсказаний теоретической модели с известными экспериментальными данными. Предложенный подход позволил уточнить общую физическую картину горения газовзвесей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин А. П., Громов А. А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. — Томск: ТГУ, 2002.
2. Гостеев Ю. А., Федоров А. В. Воспламенение газовзвеси частиц угля. Точечное приближение // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 6. — С. 36–45.
3. Kobayashi H., Ono N., Okuyama Y., Niio-ka T. Flame propagation experiment of PMMA particle cloud in a microgravity environment // Twenty-Fifth Symp. (Intern.) on Combustion. Proc. Combust. Inst. — 1994. — V. 25. — P. 1693–1699.
4. Bocanegra E. P., Sarou-Kanian V., Davidenko D., Chauveau C., Gökalp I. Studies on the burning of micro- and nano-aluminum particle clouds in air // Prog. in Propulsion Phys. — 2009. — V. 1. — P. 47–62.
5. Агеев Н. Д., Горошин С. В., Золотко А. Н., Полетаев Н. И., Шошин Ю. Л. Скорость стационарного пламени в газовзвесах алюминия // Горение гетерогенных и газовых систем: материалы IX Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, 19–24 ноября 1989 г. — Черноголовка, 1989. — С. 83–85.
6. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
7. Seshadri K., Berlad A. L., Tangirala V. The structure of premixed particle-cloud flame // Combust. Flame. — 1992. — V. 89. — P. 333–342.
8. Кузнецов В. Р., Сабельников В. А. Турбулентность и горение. — М.: Наука, 1986.
9. Гринчук П. С., Рабинович О. С. Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных смесей // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 41–53.
10. Grinchuk P. S., Rabinovich O. S. Effect of random internal structure on combustion of binary powder mixtures // Phys. Rev. E. — 2005. — V. 71, iss. 2. — Art. N 026116.
11. Гринчук П. С., Рабинович О. С., Рогачев А. С., Кочетов Н. А. Быстрая и медленная моды распространения фронта горения в гетерогенных системах // Письма в ЖЭТФ. — 2006. — Т. 84, № 1. — С. 13–17.
12. Рашковский С. А. Статистическое моделирование агломерации алюминия при горении гетерогенных конденсированных смесей // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 2. — С. 62–74.
13. Шевчук В. Г., Кондратьев Е. Н., Золотко А. Н., Горошин С. В. Влияние структуры газовзвеси на процесс распространения пламени // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 6. — С. 41–45.
14. Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Шевчук В. Г., Полетаев Н. И. Воспламенение и горение газовзвесей (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 3–14.
15. Ягодников Д. А., Воронцовский А. В., Сухов А. В., Павлов Д. Г. Распространение ламинарного пламени в моно- и полидисперсной аэрозвеси // Хим. физика. — 1990. — Т. 9, № 12. — С. 1611–1614.
16. Ягодников Д. А. Статистическая модель распространения фронта пламени в боровоздушной смеси // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 6. — С. 29–46.

17. **Kerstein A. R., Law C. K.** Percolation in combustng sprays I: Transition from cluster combustion to percolate combustion in non-premixed sprays // Proc. Combust. Inst. — 1982. — V. 19, iss. 1. — P. 961–969. — (Nineteenth Symp. (Intern.) on Combustion).
18. **Umamura A., Takamori S.** Percolation theory for flame propagation in non- or less-volatile fuel spray: A conceptual analysis to group combustion excitation mechanism // Combust. Flame. — 2005. — V. 141, iss. 4. — P. 336–349.
19. **Samson R., Bedeaux D., Saxton M. J., Deutch J. M.** A simple model of fuel spray burning I: Random sprays // Combust. Flame. — 1978. — V. 31. — P. 215–221.
20. **Tang F. D., Higgins A. J., Goroshin S.** Effect of discreteness on heterogeneous flames: propagation limits in regular and random particle arrays // Combust. Theory and Modelling. — 2009. — V. 13, iss. 2. — P. 2319–2341.
21. **Stauffer D., Aharony A.** Introduction to Percolation Theory. — London: Taylor&Francis, 1995.
22. **Yang J. C., Hamins A., Donnelly M. K.** Combustion of a polymer (PMMA) sphere in microgravity // National Institute of Standards and Technology. Rep. № 6331. — May, 1999. — URL <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire99/art044.html>.
23. **Таблицы физических величин: справочник** / под ред. акад. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.
24. **Семенов И. А., Мацеевич Б. В.** Динамические особенности горения газозвесей полидисперсных порошков алюминия // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 78–83.
25. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — Ч. I.
26. **Гринчук П. С.** Статистика Бозе — Эйнштейна для микроканонического ансамбля в представлении чисел заполнения // Докл. НАН Беларуси. — 2012. — Т. 56, № 6. — С. 37–43. — URL <http://csl.bas-net.by/xfile/doklad/2012/6/cg40r3.pdf>.
27. **Эндрюс Г.** Теория разбиений. — М.: Наука, 1982.
28. **Polymer Flammability** // Office of Aviation Research, Washington. U. S. Tech. Rep. May 2005. — URL <http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/05-14.pdf>.
29. **Бойчук Л. В., Шевчук В. Г., Швец А. И.** Распространение пламени в двухкомпонентных составах газозвесей алюминия и бора // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 51–54.
30. **Goroshin S., Fomenko I., Lee J. H. S.** Burning velocities in fuel-rich aluminum dust clouds // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26, iss. 2. — P. 1961–1967. — (Twenty-Sixth Symp. (Intern.) on Combustion).
31. **Risha G. A., Huang Y., Yetter R. A., Yang V.** Experimental investigation of aluminum particle dust cloud combustion // 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, 2005. — AIAA Paper 2005-739.
32. **Merzhanov A. G., Grigorjev Yu. M., Gal'chenko Yu. A.** Aluminum ignition // Combust. Flame. — 1977. — V. 29. — P. 1–14.
33. **Агеев Н. Д., Горошин С. В., Золотко А. Н., Полетаев Н. И., Шошин Ю. Л.** Скорость стационарного пламени в газозвесях алюминия // Горение гетерогенных и газовых систем: материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву, 19–24 ноября 1989 г. — Черногловка, 1989. — С. 83–85.
34. **Sun J., Dobashi R., Hirano T.** Temperature profile across the combustion zone propagating through an iron particle cloud // J. Loss Prev. Process Industr. — 2001. — V. 14. — P. 463–467.
35. **Головко В. В., Полетаев Н. И., Флорко А. В.** Роль излучения в тепловом балансе ламинарного диффузионного факела железа // Физика аэродисперсных систем. — Вып. 41. — Одесса: Астропринт, 2004. — С. 66–75.
36. **Grosvenor A. P., Kobe V. A., McIntyre N. S.** Activation energies for the oxidation of iron by oxygen gas and water vapour // Surface Sci. — 2005. — V. 574. — P. 317–321.
37. **Peskir G.** On the diffusion coefficient: the einstein relation and beyond // Stoch. Models. — 2003. — V. 19, N 3. — P. 383–405.
38. **Suna J., Dobashib R., Hiranoc T.** Concentration profile of particles across a flame propagating through an iron particle cloud // Combust. Flame. — 2003. — V. 134, iss. 4. — P. 381–387.

*Поступила в редакцию 5/IV 2013 г.*