

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ БИНАРНОЙ БЕЗГАЗОВОЙ СМЕСИ ПРИ ЗАЖИГАНИИ НАКАЛЕННОЙ СТЕНКОЙ

В. Г. Прокофьев, В. К. Смоляков

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634050 Томск, pvg@ftf.tsu.ru

Исследуется влияние параметров фазового перехода и кинетики химического превращения на закономерности нестационарного горения безгазовых систем с плавящимся реагентом. Установлено, что изменение кинетического закона и константы скорости химической реакции с появлением жидкой фазы дестабилизирует горение. Средняя скорость фронта в автоколебательном режиме при адиабатической температуре горения, близкой к температуре плавления, превышает скорость стационарного режима. В этом случае с ростом внешнего теплоотвода и снижением температуры горения повышается устойчивость фронта.

Ключевые слова: нестационарное горение, фазовый переход, кинетические функции, устойчивость фронта горения.

ВВЕДЕНИЕ

Скорость химического взаимодействия в гетерогенной системе зависит от площади контакта реагентов, и в исходной смеси, где частицы реагентов касаются друг друга в отдельных точках, она незначительна. В большинстве безгазовых систем температура горения превышает температуру появления в системе расплава. Растекание жидкости по поверхности более тугоплавких частиц и в их объеме увеличивает площадь реакционной поверхности. За исключением случаев большого различия размеров частиц ($R_B/R_A > 10^4$ [1]), растекание — быстрый процесс, не лимитирующий скорость взаимодействия, т. е. во время растекания расплава глубина превращения изменяется незначительно. Кроме увеличения реакционной поверхности, появление расплава интенсифицирует химическое превращение, контролируемое в гетерогенных средах диффузией, так как скорость диффузии в жидкой фазе существенно больше, чем в твердой.

В некоторых двухкомпонентных системах (например, Ta–C, Mo–B, Nb–B) расчетная адиабатическая температура горения меньше минимальной температуры появления жидкой фазы [2]. По приведенным выше соображениям (малая площадь реакционной поверхности и низкая скорость химического превращения) реагирование компонентов затруднено. В экспериментальной практике такие системы горят, как правило, в автоколебательном режиме, представляющем собой чередование депрес-

сий и вспышек [3, 4]. В период депрессии происходит медленный нагрев вещества, во время вспышки — быстрое сгорание, при этом температура вспышки может существенно превышать расчетную адиабатическую, т. е. достигать температуры появления расплава. В экспериментах переход от стационарного горения к нестационарному наиболее просто осуществляется при разбавлении исходной смеси тугоплавким инертном (чаще всего конечным продуктом). При этом адиабатическая температура разбавленной смеси становится меньше температуры появления расплава. Например, неразбавленная смесь Hf + 2B горит в стационарном режиме, который переходит в автоколебательный с добавлением более 20 % HfB₂ [4]. При таких количествах разбавителя температура горения по данным [5] уменьшается ниже температур плавления гафния (2500 К) и бора (2570 К).

Можно предположить, что реализуемое в эксперименте горение подобных систем обусловлено резкой активацией химического превращения в моменты вспышек вследствие быстрого роста межфазной поверхности и скорости реагирования при появлении расплава.

Цель настоящей работы — исследование установившихся нестационарных режимов горения безгазовой смеси, содержащей тугоплавкий реагент; определение влияния параметров фазового перехода на режимы горения; проверка предположения о возможности нестационарного автоколебательного горения безга-

зовых систем, адиабатическая температура которых меньше температуры появления расплава, в результате активации химического превращения в моменты вспышек.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим безгазовое горение двухкомпонентной системы $A + B$, образующей в необратимой одностадийной реакции тугоплавкий продукт F . Состав смеси определяется массовым содержанием реагентов. Если массовая концентрация компонента A в исходной смеси C_0 , то концентрация компонента B — $(1 - C_0)$. Концентрация реагента A в продукте реакции C_* отличается в общем случае от величины C_0 , т. е. смесь может быть нестехиометрической. В случае неизменности объема, который будет рассматриваться в дальнейшем, плотности смеси и продукта равны: $\rho_c = \rho_F = \rho$. Массовые концентрации веществ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} a_F &= \rho\alpha, & a_A &= \rho(C_0 - \alpha C_*), \\ a_B &= \rho[(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]. \end{aligned} \quad (1)$$

Скорость химического превращения W представим в виде

$$W = \begin{cases} k_1(T)f_1(\alpha) = k_{01} \exp(-E_1/RT)f_1(\alpha), & T < T_l, \\ k_2(T)f_2(\alpha) = k_{02} \exp(-E_2/RT)f_2(\alpha), & T \geq T_l, \end{cases} \quad (2)$$

где $k_1(T) = k_{01} \exp(-E_1/RT)$, $k_2(T) = k_{02} \exp(-E_2/RT)$, k_{01} , k_{02} , E_1 , E_2 , $f_1(\alpha)$, $f_2(\alpha)$ — константы, предэкспоненты, энергии активации и кинетические законы химической реакции до и после плавления легкоплавкого реагента B , α — глубина превращения, T_l — температура плавления. Такое задание констант $k_1(T)$, $k_2(T)$ позволяет учесть изменение скорости реагирования с появлением жидкой фазы. Теплоемкость реагента B представим в виде

$$c_B = c + Q_l \delta(T - T_l), \quad (3)$$

где δ — дельта-функция, Q_l — теплота плавления. Введение дельта-функции в теплоемкость позволяет учесть затраты тепла на плавление реагента B и обратный переход — выделение тепла при кристаллизации. Теплоемкости реагента A и продукта F будем полагать равными постоянной части теплоемкости компонента B .

Изменение теплового эффекта реакции образования продукта F после плавления реагента B учитывается поправкой, пропорциональной затратам тепла на фазовый переход.

Нестационарное горение описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \rho\{c + Q_l \delta(T - T_l)[(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]\} \frac{\partial T}{\partial t} = \\ = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \tilde{Q} \rho \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \chi(T - T_0), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\tilde{Q} = Q + Q_l(1 - C_*)e(T - T_l), \quad (5)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = W(T, \alpha), \quad (6)$$

с начальными и граничными условиями

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad \alpha = 0; \quad (7)$$

$$\begin{aligned} x = 0: \quad T = T_w, \quad t < t_w; \\ \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad t > t_w; \end{aligned} \quad (8)$$

$$x = \infty: \quad T = T_0, \quad \alpha = 0, \quad (9)$$

где x — координата; T_0 , T , T_w — начальная, текущая температуры и температура накаливаемой стенки; t — время; t_w — время действия нагревателя; λ — теплопроводность; χ — коэффициент теплопотерь; c — теплоемкость; $e(T - T_l) = 0$ при $T < T_l$, $e(T - T_l) = 1$ при $T > T_l$.

Адиабатическая температура горения определяется формулой

$$T_k = T_0 + \frac{Q}{c} \alpha_k - e(T - T_l) \frac{Q_l}{c} [(1 - C_0) - \alpha_k(1 - C_*)]. \quad (10)$$

Конечная глубина превращения α_k зависит от соотношения реагентов в исходной смеси и в продукте. Если количества реагента A недостаточно для полного превращения реагента B , т. е. $C_0 < C_*$, то $\alpha_k = C_0/C_*$. В случае избытка реагента A ($C_0 > C_*$) имеем $\alpha_k = (1 - C_0)/(1 - C_*)$.

Введем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\tau = \frac{tk_1(T_l)}{\gamma}, \quad \xi = x \sqrt{\frac{c\rho k_1(T_l)}{\gamma\lambda}},$$

$$\theta = \frac{(T - T_l)E_1}{RT_l^2}, \quad \beta = \frac{RT_l}{E_1}, \quad \vartheta = \frac{\chi\gamma}{\rho c k_1(T_l)},$$

$$\gamma = \frac{cRT_l^2}{QE_1}, \quad \text{Ph} = \frac{Q_l}{Q}, \quad K = \frac{k_2(T_l)}{k_1(T_l)},$$

$$\sigma = \frac{E_2}{E_1}, \quad \Omega(\theta, \alpha) = \frac{W}{k_1(T_l)},$$

$$\theta_0 = \frac{(T_0 - T_l)E_1}{RT_l^2}, \quad \theta_w = \frac{(T_w - T_l)E_1}{RT_l^2},$$

$$\theta_k = \frac{(T_k - T_l)E_1}{RT_l^2}, \quad \tau_w = \frac{t_w k_1(T_l)}{\gamma},$$

где в качестве масштабной температуры выбрана температура плавления реагента В. Рассматриваемая задача в безразмерной форме принимает вид:

$$\left[1 + \frac{\text{Ph}\delta(\theta)[(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]}{\gamma} \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{P(\theta)}{\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} - \vartheta(\theta - \theta_0), \quad (11)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \gamma \Omega(\theta, \alpha), \quad (12)$$

$$P(\theta) = 1 + \text{Ph}(1 - C_*)\epsilon(\theta), \quad (13)$$

$$\Omega(\theta, \alpha) = \begin{cases} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) f_1(\alpha), & \theta < 0, \\ K \exp\left(\frac{\sigma\theta}{1 + \beta\theta}\right) f_2(\alpha), & \theta \geq 0, \end{cases} \quad (14)$$

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = 0, \quad (15)$$

$$\xi = 0: \quad \theta = \theta_w, \quad \tau < \tau_w; \\ \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0; \quad \tau \geq \tau_w; \quad (16)$$

$$\xi = \infty: \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = 0. \quad (17)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Система уравнений (11)–(17) решалась численно при следующих значениях параметров, характерных для безгазовых систем: $\beta = 0,05 \div 0,1$; $\gamma = 0,1 \div 0,15$; $\theta_0 = -8,3 \div -5,8$; $\text{Ph} = 0 \div 1$; $K = 0,1 \div 100$; $\sigma = 1$; $\tau_w = 300$; $\theta_w = -0,5 \div 0,5$; $C_0/C_* = 0,7 \div 1,3$; $C_* = 0,5$. Численный метод решения задачи аналогичен описанному в [6]. В качестве теста проведено сравнение численного решения с известным аналитическим решением задачи о плавлении инертного полуограниченного тела [7]. Отличие в скорости движения поверхности раздела фаз не превышало 1 %. Сравнились также расчетные зависимости конечной адиабатической температуры горения от исходного состава с полученными по точной формуле (10). Численные результаты соответствуют значениям, вычисленным по соотношению (10).

Влияние фазового превращения на зажигание безгазовых составов изучалось ранее в [6] на примере системы с инертной плавящейся добавкой. Для системы с плавящимся реагентом установленные в [6] закономерности зажигания, связанные с параметрами фазового перехода, сохраняются. Отличительной особенностью рассматриваемого случая является высокая скорость химической реакции после образования жидкой фазы, что определяет характерное значение температуры стенки, разделяющее разные режимы зажигания, равное температуре плавления. При температуре поджигающей стенки выше температуры плавления ($\theta_w > 0$) и адиабатической температуре горения ниже температуры плавления ($\theta_k < 0$) горение происходит в режиме сжигания с высокой скоростью распространения фронта и с последующим выходом на автоколебательный или стационарный режим горения. При снижении температуры стенки до адиабатической температуры горения (индукционный режим зажигания) скорость фронта существенно падает и выход на устойчивый автоколебательный (стационарный) режим происходит на значительно большем удалении от стенки, чем в рассмотренном выше случае.

Влияние фазового перехода на скорость горения U определяется кинетическими (K , $f(\alpha)$, σ) и тепловым (Ph) параметрами. Увеличение числа Ph (теплоты плавления) стабилизирует горение, в том числе для составов, бедных легкоплавким реагентом (рис. 1). Обратное действие на устойчивость фронта оказы-

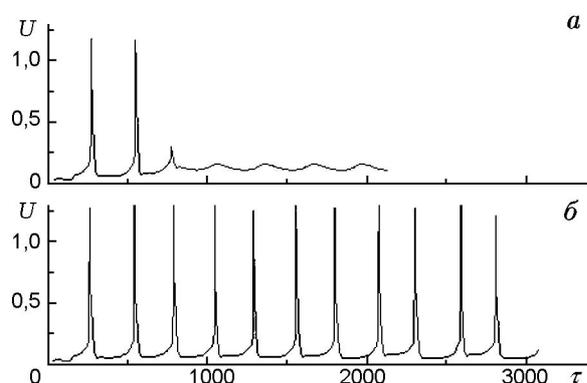


Рис. 1. Дестабилизация горения с уменьшением теплоты фазового перехода:

$K = 30$; $\vartheta = 0$; $\theta_0 = -7,8$; $\beta = 0,075$; $\gamma = 0,124$; $C_0/C_* = 0,94$; $Ph = 0,37$ (а), $0,25$ (б); $\theta_w = -0,5$; $f_1(\alpha) = f_2(\alpha) = 1 - \alpha$

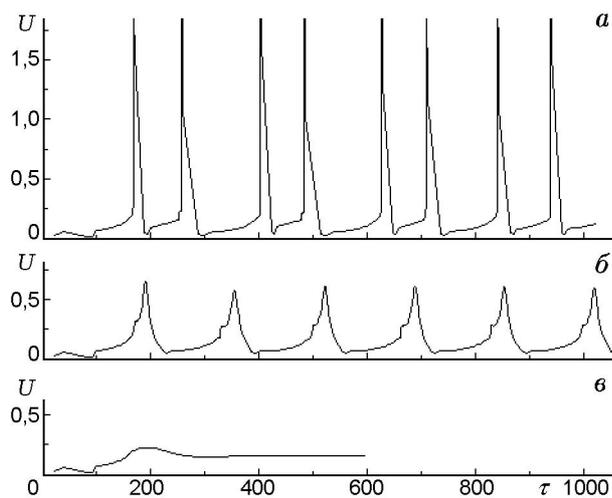


Рис. 2. Дестабилизация горения с увеличением скорости реакции после появления расплава:

$\vartheta = 0$; $\theta_0 = -7,3$; $\beta = 0,075$; $\gamma = 0,124$; $C_0/C_* = 0,94$; $Ph = 0,37$; $\theta_w = -0,5$; $K = 100$ (а), 2 (б), 1 (в); $f_1(\alpha) = f_2(\alpha) = 1 - \alpha$

вает скачок скорости реакции (K) в момент плавления, приводя к дестабилизации фронта (рис. 2). При этом амплитуда температурных колебаний тем больше, чем больше возрастание скорости реакции после фазового перехода, и по абсолютной величине может составлять несколько характерных температурных интервалов. При $Ph \rightarrow 0$ и $K \rightarrow 1$ структура волны и режимы горения соответствуют модели горения [2].

В соответствии с исходным представлением об изменении скорости химического реагирования при плавлении реагента рассматрива-

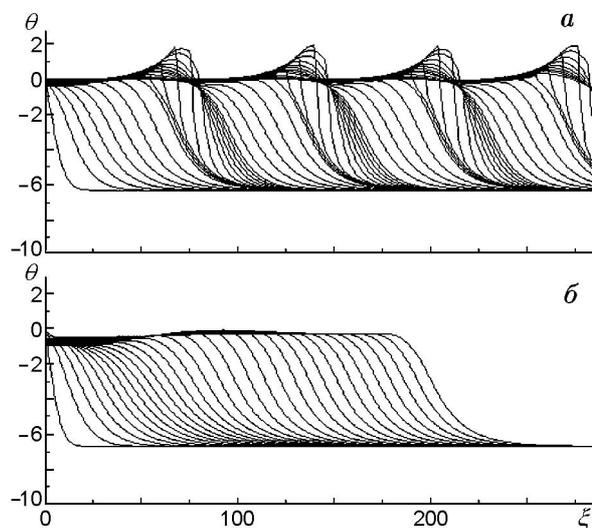


Рис. 3. Влияние начальной температуры на распределение температуры по длине образца:

$K = 2$; $\vartheta = 0$; $\beta = 0,08$; $\gamma = 0,14$; $Ph = 0,28$; $C_0/C_* = 0,9$; $\theta_0 = -6,3$ (а), $-6,7$ (б); $\theta_w = -0,1$; $f_1(\alpha) = \exp(-5\alpha)$; $f_2(\alpha) = 1 - \alpha$

лись различные кинетические функции до и после плавления реагента В. Если после фазового перехода зависимость скорости реакции от глубины превращения ослабевает (кинетическая функция с сильным торможением сменяет функцию со слабым торможением), то устойчивость фронта уменьшается. Этот вывод следует из решения задачи при $K = 1$, $Ph = 0$, $\theta_l < \theta_k$ и различных кинетических законах реакции выше и ниже температуры плавления.

Таким образом, результирующее действие плавления на стабильность фронта зависит от значения параметров фазового перехода, отношения констант скоростей реакции и кинетических законов реакции до и после появления расплава.

Расчеты показывают, что если адиабатическая температура горения близка к температуре фазового перехода ($\theta_k \approx 0$), то повышение начальной температуры θ_0 переводит стационарный режим горения в автоколебательный (рис. 3), что противоположно известным результатам об устойчивости горения [8].

Рост теплотерм приводит к уменьшению скорости фронта и изменению характера горения (рис. 4). У нестационарно горящих систем при $K > 1$, $\theta_k \approx 0$ (рис. 4,а) с увеличением теплотерм и уменьшением температуры во фронте горения наблюдается стабилизация фронта (рис. 4,б). Дальнейший рост теплотерм

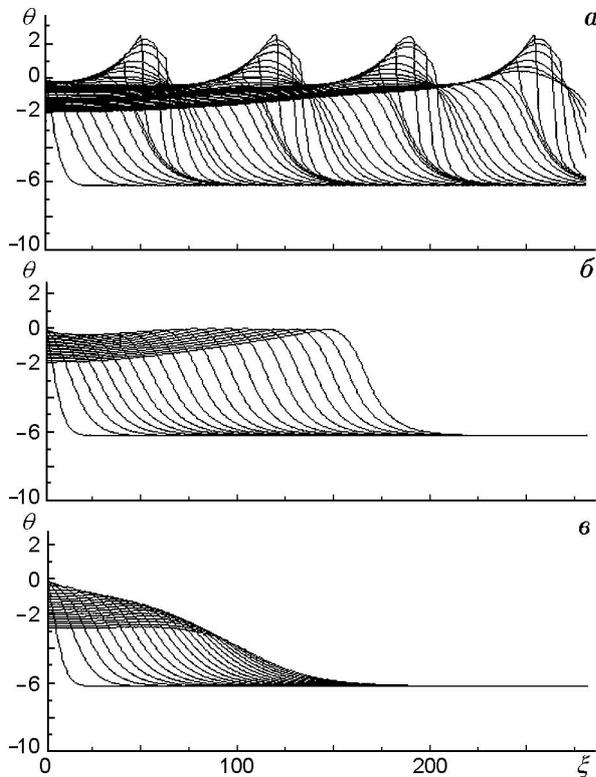


Рис. 4. Влияние теплопотерь на профили температуры волны горения:

$K = 2$; $\theta_0 = -6,2$; $\beta = 0,08$; $\gamma = 0,13$; $Ph = 0,26$; $C_0/C_* = 0,9$; $\vartheta = 0,0002$ (а), $0,0003$ (б), $0,0004$ (в); $\theta_w = -0,1$; $f_1(\alpha) = \exp(-5\alpha)$; $f_2(\alpha) = 1 - \alpha$

терь приводит к срыву горения (рис. 4,в). Эффект стабилизации фронта с ростом теплопотерь вызван демпфирующим действием фазового перехода при плавлении и кристаллизации легкоплавкого реагента. С увеличением разницы между адиабатической температурой горения и температурой плавления эффект исчезает. В области параметров, где реализуется такая инверсная смена режимов горения с ростом теплопотерь, средняя скорость пульсирующего горения на $25 \div 40 \%$ превышает скорость стационарного режима. Такое превышение обусловлено различием параметров кинетики выше и ниже температуры фазового перехода.

Результаты расчетов свидетельствуют, что для безгазовых систем с адиабатической температурой, меньшей температуры появления расплава, необходимое условие химической реакции — значительная поверхность контакта реагентов — может реализоваться в нестационарных режимах, когда температура вспышки достигает температуры плавления. При этом

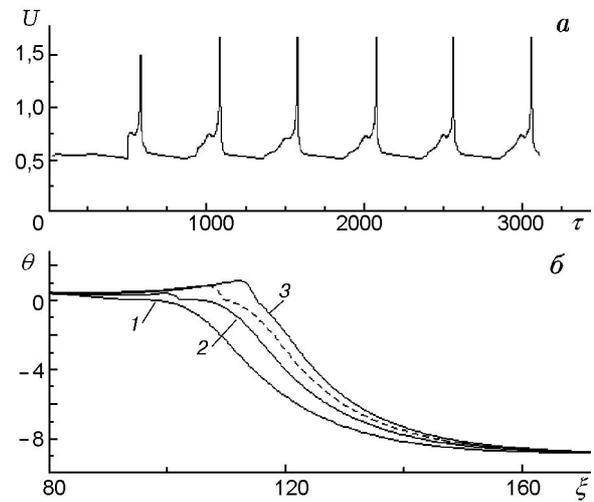


Рис. 5. Режимы плавления в нестационарной волне горения:

$K = 10$; $\vartheta = 0$; $\theta_0 = -8,8$; $\beta = 0,045$; $\gamma = 0,062$; $Ph = 0,5$; $C_0/C_* = 0,8$; $\theta_w = -0,1$; $f_1(\alpha) = f_2(\alpha) = \exp(-6\alpha)$; 1 — режим высокотемпературного плавления ($\tau = 1465$); 2 — режим химического превращения ($\tau = 1490$); 3 — режим Стефана ($\tau = 1540$); штриховая линия относится к переходной области от режима химического превращения к режиму Стефана

увеличение скорости реакции при фазовом переходе, в свою очередь, способствует нестационарному горению.

Характерной особенностью горения безгазовых систем с фазовыми превращениями является наличие трех типов фазового перехода в волне горения: высокотемпературное плавление, химическое превращение и режим Стефана [9]. При нестационарном горении одного и того же образца можно наблюдать профили температуры фронта, отвечающие различным типам фазового перехода (рис. 5). Такое разнообразие режимов фазового перехода в волне горения выполняется при условии $\theta_k \geq 0$ и особенно заметно для реакции с сильным торможением.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность горения безгазовых систем, адиабатическая температура разогрева которых меньше температуры появления жидкой фазы. Горение таких систем может реализоваться в автоколебательных режимах, когда в момент вспышки локальная температура достигает температуры появления расплава. На этом этапе увели-

чиваются реакционная поверхность и скорость химического превращения. Осуществлению горения рассматриваемых систем в нестационарном режиме способствует неустойчивость фронта при возрастании скорости реакции после появления расплава.

2. В области температур горения, близких к температуре плавления реагента, обнаружена инверсная зависимость смены режимов горения от уровня теплопотерь. С ростом теплопотерь вместо обычной смены режимов (стационарный — автоколебательный — срыв горения) [2] наблюдается иная последовательность режимов: автоколебательный — стационарный — срыв горения. Причина стабилизации фронта — демпфирующее действие скрытой теплоты фазового перехода, поглощаемой при плавлении и выделяющейся при кристаллизации.

3. Выявлено, что в одной и той же системе скорость автоколебательного горения может превышать скорость стационарного горения. Это имеет место в области инверсной смены режимов горения. Превышение скорости определяется разницей кинетических характеристик до и после фазового перехода.

4. Установлено, что в отличие от стационарных режимов горения, когда в обедненных легкоплавким реагентом или стехиометрических смесях реализуется только стефановский режим фазового перехода в волне горения [9], в нестационарных режимах вне зависимости от состава смеси локально существуют все три типа фазового перехода в волне горения: режим Стефана, режим химического превращения, режим высокотемпературного плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волн горения в безгазовых системах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 26–32.
2. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2000.
3. Шкиро В. М., Нерсиян Г. А. О структуре колебаний при горении смесей тантала с углеродом // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 1. С. 149–151.
4. Филоненко А. К. Нестационарные явления при горении гетерогенных систем, образующих тугоплавкие продукты // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 258–273.
5. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсиян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтезе боридов) // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 1. С. 79–90.
6. Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. Нестационарные режимы горения безгазовых систем с легкоплавким инертным компонентом // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 21–25.
7. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972.
8. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1992.
9. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Безгазовое горение с фазовыми превращениями // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236, № 5. С. 1133–1136.

*Поступила в редакцию 3/XII 2003 г.,
в окончательном варианте — 29/VII 2004 г.*