

3. С. С. Кутателадзе, М. А. Стырикович. Гидродинамика газожидкостных систем. Л.: Энергия, 1976.
 4. Г. С. Сухов, Л. П. Яриш. ФГВ, 1980, 16, 6, 87.

СТАЦИОНАРНЫЙ ФРОНТ ГОРЕНИЯ В СМЕСИ ГОРЮЧЕГО С ИНЕРТОМ

К. Г. Шкадинский, П. М. Кришеник

(Черноголовка)

Теоретическое исследование реальных гетерогенных смесевых составов, как правило, проводится в рамках определенным образом периодически организованных композиций. Периодичность позволяет сократить область исследования до периода, затем с помощью математической модели получить необходимую информацию. В данной работе рассмотрим процесс стационарного распространения фронта горения в смеси горючего с инертном, описываемой моделью типа «сэндвич».

$$\begin{aligned} \varphi c \rho u \frac{dT}{dx} &= \varphi \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + \varphi \rho Q u \frac{d\eta}{dx} - \kappa (T - \bar{T}), \\ u \frac{d\eta}{dx} &= k(1 - \eta) e^{-E/RT}, \\ (1 - \varphi) \bar{c} \bar{\rho} u \frac{d\bar{T}}{dx} &= (1 - \varphi) \bar{\lambda} \frac{d^2 \bar{T}}{dx^2} + \kappa (T - \bar{T}). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь T , \bar{T} — температура горючего и инерта соответственно; c , \bar{c} — теплоемкость; ρ , $\bar{\rho}$ — плотность; λ , $\bar{\lambda}$ — коэффициенты теплопроводности; u — скорость фронта; k — предэкспонент; E — энергия активации; R — постоянная; η — глубина превращения; Q — тепловой эффект; κ — коэффициент теплообмена; φ — доля горючей компоненты в слое исходной смеси; x — координата.

Исследование решений типа бегущей волны для уравнений (1), характеризующих фронтальные режимы экзотермического превращения, представляет интерес в связи с вопросами горения смесевых безгазовых составов [1, 2] и с возникающей здесь неединственностью фронтального режима превращения: с вопросами влияния теплотерь на процесс горения [3], особенно при горении безгазовых составов в оболочках.

Анализ структуры фронта горения проведем, используя подходы [4, 5], хотя все изложенное можно сформулировать и в терминах метода срачивающихся асимптотических разложений. Ожидаемая структура фронта изображена на рис. 1. Конечная температура продуктов легко определяется из теплового баланса (1) путем исключения $\kappa(T - \bar{T})$ из первого и третьего уравнения и интегрирования

$$T_r = T_n + \varphi \rho Q / (\varphi c \rho + (1 - \varphi) \bar{c} \bar{\rho}). \quad (2)$$

Здесь T_n — начальная температура перед фронтом; T_r — конечная температура продуктов. В узкой зоне реакции (малый параметр в задаче) в предположении сильной активированности экзотермического химического превращения справедлив приближенный закон подобия

$$1 - \eta = 1 - \eta_{\max} + \frac{\lambda}{\rho u Q} T'_x, \quad (3)$$

где η_{\max} — значение глубины превращения, отвечающее точке максимальной температуры T_{\max} . Полученная связь (3) позволяет исключить из рассмотрения глубину превращения и исследовать только уравнение теплопроводности.

Вводя обозначения $p = \frac{\lambda T'_x}{\rho u c}$ и пренебрегая в зоне реакции относительно малыми конвективным и теплообменным слагаемыми, получим

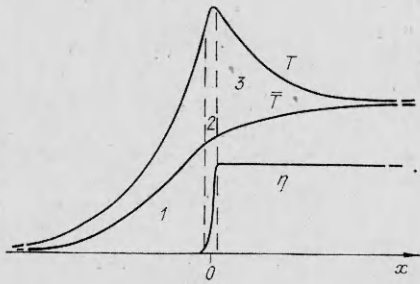


Рис. 1. Структура фронта горения.
1-3 — зоны подогрева, реакции и выравнивания температур соответственно.

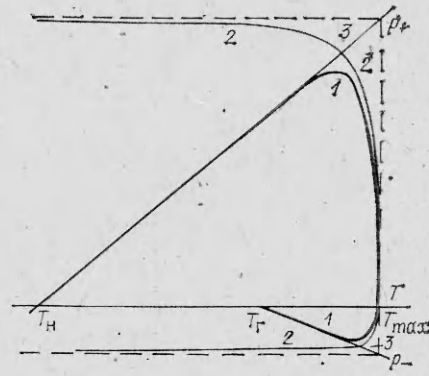


Рис. 2. Элементы структуры фронта горения в фазовой плоскости.
1-3 — общее, внутреннее и внешнее решения.

уравнение, определяющее внутреннее решение

$$p \frac{dp}{dT} + \frac{\lambda k (1 - \eta_{\max} + p)}{\rho Q u^2} e^{(-E/RT)} = 0. \quad (4)$$

Воспользовавшись традиционным для теории горения приближением для экспоненты в окрестности T_{\max} , легко получить приближенный вид и самого решения (4)

$$p - \Delta \ln \frac{\Delta - p}{\Delta} - \frac{\lambda k}{\rho Q u^2} \frac{RT_{\max}^2}{E} e^{-E/RT_{\max}} \left(1 - e^{\frac{E(T-T_{\max})}{RT_{\max}^2}} \right), \quad (5)$$

где $\Delta = 1 - \eta_{\max}$. Решение представляет собой двузначную функцию $p = p(T)$, определенную при $T < T_{\max}$ и асимптотически стремящуюся к предельным значениям в области низких температур (рис. 2). Это внутреннее решение необходимо срывать с внешними, которые относительно легко могут быть определены, так как вне зоны реакции можно пренебречь химическим источником тепловыделения, а оставшаяся часть (1) в силу линейности аналитически разрешима.

Обозначим через v_i в порядке возрастания корни характеристического уравнения

$$-v \left(\frac{c\rho}{\lambda} - v \right) \left(\frac{c\rho}{\lambda} - v \right) - \frac{\kappa}{u^2} \left(\frac{c\rho}{\lambda} - v \right) \left[\frac{1}{(1-\varphi)\lambda} + \frac{1}{\varphi\lambda} \right] + \frac{\kappa}{u^2 \varphi \lambda} \left(\frac{c\rho}{\lambda} - \frac{c\rho}{\lambda} \right) = 0. \quad (6)$$

Тогда для зоны выравнивания температур

$$\begin{aligned} \bar{T} &= T_{\Gamma} + \frac{(T_{\Gamma} - T_{\text{H}}) v_2 v_3}{(v_1 - v_3)(v_2 - v_1)} e^{v_1 u x}, \\ T &= T_{\Gamma} + \frac{(T_{\Gamma} - T_{\text{H}}) v_2 v_3}{(v_1 - v_3)(v_2 - v_1)} \left[1 + \frac{(1-\varphi)\bar{\lambda} u^2 v_1}{\kappa} \left(\frac{c\rho}{\lambda} - v_1 \right) \right] e^{v_1 u x}, \end{aligned} \quad (7)$$

а для зоны подогрева

$$\begin{aligned} \bar{T} &= T_{\text{H}} + \frac{(T_{\Gamma} - T_{\text{H}}) v_1 v_3}{(v_2 - v_1)(v_2 - v_3)} e^{v_2 u x} + \frac{(T_{\Gamma} - T_{\text{H}}) v_1 v_2}{(v_1 - v_3)(v_2 - v_3)} e^{v_3 u x}, \\ T &= T_{\text{H}} + \frac{(T_{\Gamma} - T_{\text{H}}) v_1 v_3}{(v_2 - v_1)(v_2 - v_3)} \left[1 + \frac{(1-\varphi)\bar{\lambda} u^2 v_2}{\kappa} \left(\frac{c\rho}{\lambda} - v_2 \right) \right] e^{v_2 u x} + \\ &+ \frac{(T_{\Gamma} - T_{\text{H}}) v_1 v_2}{(v_1 - v_3)(v_2 - v_3)} \left[1 + \frac{(1-\varphi)\bar{\lambda} u^2 v_3}{\kappa} \left(\frac{c\rho}{\lambda} - v_3 \right) \right] e^{v_3 u x}. \end{aligned} \quad (8)$$

Следовательно, легко определяется и максимальная температура в зоне реакции

$$T_{\max} = T_r + \frac{(T_r - T_n) v_2 v_3}{(v_1 - v_3)(v_2 - v_1)} \left[1 + \frac{(1 - \varphi) \bar{\lambda} u^2 v_1}{\kappa} \left(\frac{\bar{\lambda}}{\lambda} - v_1 \right) \right]. \quad (9)$$

Сравнение внешних решений (7), (8) с внутренним (5) осуществляется по схеме, изображенной на рис. 2. Приравниваются внешние решения при T_{\max} (обозначим их соответственно p_+ и p_-) с внутренним решением при низких температурах для простоты с его предельными значениями

$$p_+ - \Delta \ln [(\Delta + p_+)/\Delta] = \frac{\lambda k R T_{\max}^2}{\rho u^2 Q E} e^{-E/RT_{\max}}, \quad (10)$$

$$p_- - \Delta \ln [(\Delta + p_-)/\Delta] = \frac{\lambda k R T_{\max}^2}{\rho u^2 Q E} e^{-E/RT_{\max}}. \quad (11)$$

Из (10), (11) и условий сопряжения тепловых потоков для горючей составляющей справедливо следующее выражение:

$$p_+ - p_- = \Delta \ln \frac{\Delta + p_+}{\Delta + p_-} = 1. \quad (12)$$

Выражения (12) и (7) позволяют определить p_{\pm} и T_{\max} через величину Δ

$$p_- = \frac{\lambda v_1 (T_{\max} - T_r)}{\rho Q} = \frac{\Delta - (1 + \Delta) \exp(-1/\Delta)}{1 - \exp(-1/\Delta)}, \quad (13)$$

$$p_+ = 1 - \frac{\Delta - (1 + \Delta) \exp(-1/\Delta)}{1 - \exp(-1/\Delta)}.$$

Из соотношения (10) сразу следует выражение для квадрата скорости распространения фронта горения

$$u^2 = \frac{\lambda k R T_{\max}^2 e^{-E/RT_{\max}} / E \rho Q}{1 - \frac{\Delta - (1 + \Delta) e^{-1/\Delta}}{1 - e^{-1/\Delta}} + \Delta \ln [\Delta (1 - e^{-1/\Delta})]}, \quad (14)$$

которое аналогично формуле Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого, но учитывает теплообмен с инертном.

Таким образом, получено параметрическое представление для приближенного решения исходной задачи. Действительно, выберем в качестве параметра $\alpha = \kappa/u^2$. Тогда для любого значения α , зная теплофизические параметры системы, можно из характеристического уравнения определить корни v_i . Из соотношения (9) определим T_{\max} , из (13) — концентрацию непрореагировавшего к этому моменту вещества Δ , из (14) — значение скорости распространения фронта и, наконец, величину коэффициента теплообмена $\kappa = \alpha u^2$, которому все эти параметры соответствуют.

Уточним сказанное выше, проанализировав случай, когда коэффициенты температуропроводности совпадают и характеристическое уравнение сводится к квадратному. Уравнения (9) и (13) устанавливают прямую связь между параметрами α и Δ

$$\sqrt{1 + 4 \left(\frac{\lambda}{c\varphi} \right)^2 \alpha \left(\frac{1}{(1 - \varphi)\bar{\lambda}} + \frac{1}{\varphi\lambda} \right)} = \frac{(1 - \varphi)\bar{\lambda}}{(1 - \varphi)\bar{\lambda} - 2[\varphi\lambda + (1 - \varphi)\bar{\lambda}] \frac{\Delta - (1 + \Delta) e^{-1/\Delta}}{1 - e^{-1/\Delta}}}. \quad (15)$$

В этом случае целесообразнее в качестве независимого параметра выбирать Δ , а не α . Тогда для каждого значения Δ (по физическому смыслу $\Delta \in (0,1)$) из (15) может определяться α , а по α — все остальное,

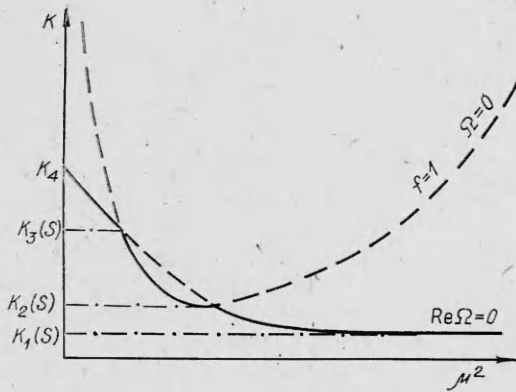


Рис. 3. Параметрическая область неустойчивости фронта от теплофизических параметров.

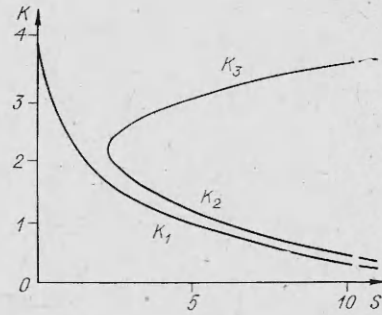


Рис. 4. Зависимость K_1, K_2, K_3 от (K, S) ; $K_4 = 4,2$.

в частности (9)

$$T_{\max} - T_r + \frac{(T_r - T_n)(1 - \varphi)\bar{\lambda}}{\varphi\lambda \sqrt{1 + 4\alpha \frac{\lambda^2}{c^2 \rho^2} \left(\frac{1}{(1 - \varphi)\bar{\lambda}} + \frac{1}{\varphi\lambda} \right)}}. \quad (16)$$

Как показывает выражение (14), с точностью до поправочных членов сохраняется классическая зависимость квадрата скорости фронта от температуры в зоне реакции

$$u^2 = A \exp(-E/RT_{\max}). \quad (17)$$

Здесь A — слабоменяющаяся функция и для простоты будем ее полагать постоянной. Воспользовавшись (16), (17), проведем анализ знака производной

$$\frac{d\kappa}{du} = \frac{2\kappa}{u} - \left[\frac{c^2 \rho^2}{\lambda^2} \left(\frac{\varphi\lambda(1 - \varphi)\bar{\lambda}}{\varphi\lambda + (1 - \varphi)\bar{\lambda}} \right) + \frac{4\kappa}{4^2} \right] \frac{RT_{\max}^2}{E(T_{\max} - T_r)}. \quad (18)$$

Из выражения в правой части видно, что при малых κ производная отрицательная, при больших κ она, согласно (16), также отрицательная. Однако для промежуточных значений κ и сильная активированность химического процесса (большие E) может обеспечить положительность производной. А это означает неоднозначную зависимость $u(\kappa)$ и, следовательно, неединственность стационарных режимов горения.

В условиях многозначности решения актуален вопрос об устойчивости стационарных режимов, так как требование устойчивости к малым возмущениям — существенный шаг на пути к отбору физически корректных решений. Для исследования устойчивости решений, полученных из (1) методом узкой зоны, использовали процедуру метода малых возмущений. Искривление фронта задавали в виде $\xi = De^{\omega t}$. Характеристическое уравнение, определяющее зависимость безразмерной частоты Ω ($\Omega = \omega\lambda/c\rho u^2$) от других параметров задачи, имеет вид

$$(2 + \Omega)K(\sqrt{\mu^2 + \Omega} + \sqrt{1 + \Omega} \cdot S) = \sqrt{1 + \Omega} \sqrt{\mu^2 + \Omega} \left[\frac{(1 + S/\mu)^2}{1 - S} \Omega + 2K(1 + S/\mu) \right], \quad (19)$$

где $\mu^2 = 1 + 4(\lambda/c\rho)^2 \frac{\kappa}{u^2} \left(\frac{1}{(1 - \varphi)\bar{\lambda}} + \frac{1}{\varphi\lambda} \right)$; $S = \frac{1 - \varphi}{\varphi} \frac{c\rho}{c\rho}$; $K = (T_a - T_n) \times \frac{d \ln u_0}{dT_n} - \frac{E}{2RT_n}$; $u_0^2 = Ae^{-E/RT_n}$; предполагается $T_a = T_n + Q/c \gg T_r$.

Определенная по (19) граница неустойчивости в параметрической

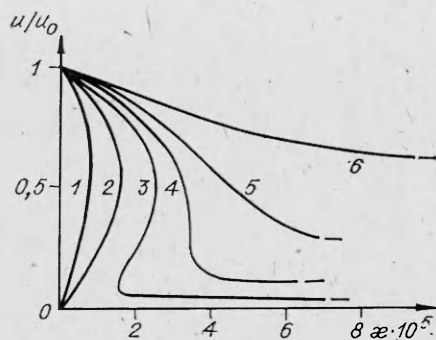


Рис. 5. Зависимость скорости горения от теплообмена для различных степеней разбавления.

1 — φ : 1 — 0,2, 2 — 0,35, 3 — 0,5, 4 — 0,57, 5 — 0,65, 6 — 0,8.

области (K, μ^2) изображена на рис. 3. Она строится с помощью кривых, характеризующих появления монотонной $\Omega = 0$ и колебательной неустойчивости $\text{Re } \Omega = 0$. Область неустойчивости отвечает параметрам

$$f = \frac{d(T_{\max} - T_a)}{dT_{\max}} = \frac{S}{\mu} K \frac{1+S}{(\mu+S)^2} (\mu^2 - 1).$$

При $f < 1$ реализуется один из крайних режимов стационарного горения (высоко- или низкотемпературный), $f > 1$ отвечает промежуточному режиму, следовательно, необходимому условию возникновения неустойчивости. Граница $\Omega = 0$ совпадает с условием $f = 1$, поэтому промежуточные режимы горения всегда неустойчивы, а крайние режимы теряют устойчивость колебательным образом.

На рис. 4 представлена зависимость K_3, K_2 и \bar{K} от параметров (K, S). При $S < 2,4$ потеря устойчивости стационарного фронта происходит только колебательным образом. Параметрическое представление решения открывает возможность относительно простого анализа влияния разбавления на характеристики горения, как по степени разбавления (параметр $1 - \varphi$), так и по дисперсности (параметр κ). Так, проведенные расчеты (рис. 5) показывают, что по мере увеличения инертной добавки возможна не только неединственность, но и вообще срыв процесса горения. В этом случае низкотемпературный режим оказывается нереализуемым. На рис. 5 и 6, а представлена зависимость скорости стационарного фронта горения от κ для состава с характеристиками $c_p = \bar{c}_p = 1,675$ Дж/(см³ · град), $\varphi = 0,5$, $E = 151$ кДж/моль, $K = 2 \cdot 10^3$ с⁻¹, $\lambda = \bar{\lambda} = 0,167$ Дж/(см · град · с), $T_n = 300$ К, $Q/c = 600$ К при варьировании некоторых его параметров.

Исследование зависимости скорости волны горения и ее структуры от теплофизических характеристик (рост $\bar{\lambda}$) связано с известной проблемой управления процессом горения с помощью теплопроводящих элементов. Если таких элементов много и задача близка к одномерной, то, как



Рис. 6. Зависимость скорости стационарного фронта горения от определяющих параметров.

а) $\bar{\lambda}$, Дж/(см · град · с):

1 — $4,19 \cdot 10^{-3}$, 2 — $1,675 \cdot 10^{-1}$, 3 — 0,449,

$\sigma = 10^{-4}$; б) T_n, K : 1 — 270, 2 — 300,

3 — 350, $\sigma = 10^{-4}$; в) 1 — $Q/c = 400$ К, $\sigma =$

10^{-5} , $w = 10^{-3}$, 2 — $Q/c = 600$ К, $\sigma = 10^{-4}$, $w = 2 \cdot 10^{-2}$, 3 — $Q/c = 800$ К, $\sigma = 10^{-3}$, $w = 4 \cdot 10^{-2}$.

видно из рис. 6, скорость распространения фронта горения меньше скорости фронта для чистого горючего, что связано с понижением температуры в зоне реакции, обусловленного инертностью теплопроводящих элементов. Тем не менее скорость горения увеличивается с ростом коэффициента теплопроводности элементов при сохранении остальных характеристик. При этом область неединственности сокращается. Влияние на процесс начальной температуры и теплотворной способности отражено на рис. 6, б. С ростом начальной температуры и теплового эффекта скорость фронта горения и область существования высокотемпературного режима увеличиваются.

Поступила в редакцию 25/1 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Ивлева, П. М. Кришеник, А. Г. Мержанов и др. Хим. физика, 1983, 9, 1259.
2. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4, 897.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 1, 159.
4. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
5. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 141, 1, 151.

О ВЛИЯНИИ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ И ДОБАВКИ ВОДЫ НА ГОРЕНИЕ СМЕСИ НИТРАТА АММОНИЯ С БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

А. А. Шидловский, В. В. Горбунов
(Москва)

Термическое разложение NH_4NO_3 начинается с диссоциации его на NH_3 и NO_2 . Далее происходит окисление аммиака HNO_2 и окислами азота и, как следствие этого, возникает низкотемпературное ($< 800 \text{ K}$) беспламенное горение.

Термическое разложение и горение нитрата аммония изучалось многими исследователями [1—4], однако пока не удалось осуществить самораспространяющееся горение без добавок даже при 100 МПа. Устойчивое горение NH_4NO_3 достигается при введении 5—10% некоторых веществ, не увеличивающих теплоту горения, условно называемых катализаторами. Наиболее эффективны из этих веществ — хроматы и бихроматы щелочных металлов, в присутствии которых нитрат аммония горит уже при атмосферном давлении. Механизм действия катализаторов горения не вполне ясен. Предполагается, что они способствуют образованию продуктов более энергично окисляющих NH_3 , чем HNO_2 или NO . Отметим также, что сильное каталитическое действие соединений хрома (VI) обуславливается малым изменением энергии при переходах $\text{Cr(VI)} \rightleftharpoons \text{Cr(III)}$. Можно предположить, что ведущая реакция при горении NH_4NO_3 протекает в газовой фазе; на это указывает, в частности, отсутствие влияния плотности заряда на массовую скорость горения.

Для выяснения роли процессов, протекающих в газовой фазе, поставлены опыты по горению смеси 90% NH_4NO_3 + 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при пониженном давлении или при добавлении воды. Определялись критический диаметр, скорость и максимальная температура горения. Использовались нитрат аммония и бихромат калия марки х.ч. с размером частиц менее 100 и 50 мкм соответственно. Опыты проводили с уплотненными зарядами смеси ($\delta = 0,75 \div 0,85$), полученными прессованием под давлением 35—45 МПа; при добавлении воды такая же относительная плотность заряда достигалась при уплотнении вручную. Заряды помещали в стеклянную оболочку и воспламеняли электроспиралью. Опыты при пониженном давлении проводили в камере объемом около 0,05 м³, давление