

## ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ МОНОТОПЛИВ

Н. А. Какуткина, В. А. Бунев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Предложена одномерная однотемпературная модель фильтрационного горения жидких монотоплив, позволяющая качественно описать поведение стационарных волн горения жидкого монотоплива при его фильтрации в пористой среде или трубке. Сопоставление экспериментальных данных по горению гидразина в пористой среде и в узких трубках с расчетами по модели показывает, что модель качественно правильно описывает закономерности процесса фильтрационного горения жидких монотоплив.

Физические основы фильтрационного горения газов достаточно хорошо изучены [1–4]. Однако в последнее время наблюдается усиление интереса исследователей к этим процессам [5–10], что обусловлено, главным образом, потребностями практики. Фильтрационное горение газов обладает целым рядом привлекательных с точки зрения практики свойств, таких как легкость управления процессом, большая по сравнению с открытыми пламенами безопасность, устойчивость и др. [1]. Особую привлекательность этому типу горения придает реализующийся в них процесс рециркуляции тепла, который позволяет экономично сжигать газовые топлива и является основой для энергосберегающих технологий. Большинство промышленно используемых топлив жидкие при нормальных условиях. Поэтому представляют интерес попытки сжигания жидкостей в фильтрационном процессе. Сложность организации такого процесса состоит в том, что пористая среда при ее заполнении жидкостью становится непроницаемой для газообразного окислителя, необходимого для горения топлива. Однако эта проблема снимается, если жидкость способна гореть без доступа воздуха. Таким свойством обладают монотоплива, типичным представителем которых является гидразин ( $N_2H_4$ ), способный разлагаться с выделением тепла, достаточного для поддержания процесса [11, 12]. Процесс фильтрационного горения гидразина был осуществлен в работах [13, 14]. Показано, что фильтрационное горение гидразина в трубке, заполненной

пористой средой, происходит стационарно со скоростями порядка долей миллиметра в секунду. Установлены сложные зависимости характеристик волны горения от скорости фильтрации гидразина ( $v_f$ ). Полученные экспериментальные закономерности не получили объяснения из-за отсутствия адекватной физико-математической модели процесса. Целью настоящей работы является создание упрощенной физико-математической модели фильтрационного горения жидких монотоплив и апробирование ее на полученных ранее экспериментальных результатах по фильтрационному горению гидразина.

### ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В процессе фильтрационного горения жидкости участвуют три фазы: твердый пористый каркас, жидкое топливо, движущееся через каркас, и газовая фаза, состоящая из паров топлива и продуктов сгорания. Соответственно фильтрационное горение жидкости включает в себя процессы тепло- и массопереноса, протекающие в каждой фазе, и межфазные взаимодействия. В общем случае необходимо учитывать кондуктивное распространение тепла по пористой среде, жидкости и газу, конвективное — по жидкой и газовой фазам, межфазный теплообмен через границу пористая среда — жидкость, пористая среда — газ. Перенос массы топлива возможен конвекцией по жидкости и газу и диффузией по газу. Испарение топлива также дает вклад в баланс тепла и массы. Причем испарение может происходить на плоской границе газ — жидкость или в объеме жидкости — при вскипании топлива, набегающего на горячую пористую среду. В последнем случае между слоями жидкости и пара обра-

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Европейского сообщества INTAS-96-1173 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32309).

зуется промежуточный газожидкостный слой. Химическая реакция может протекать гомогенно — в объеме газовой фазы и гетерогенно — на поверхности газ — пористая среда. В случае монотоплива реакция может идти также в жидкой фазе как гомогенным, так и гетерогенным путем. Наконец, контакт жидкости с пористой средой приводит к проявлению капиллярных эффектов. В результате поверхность раздела жидкость — газ оказывается сильно искривленной, что может отражаться на скорости испарения топлива и на процессе горения.

Следует заметить, что закономерности фильтрационного горения жидкости схожи с закономерностями фильтрационного горения газа в режиме низких скоростей [1–4], который реализуется при сильном тепловом взаимодействии между газом и пористой средой. Среди таких общих закономерностей — существование спутных и встречных волн горения, возможность нагрева пористой среды в волне до суб- и сверхадиабатических температур, U-образная зависимость скорости волны от скорости фильтрации, одинаковый порядок значения скорости горения [1–4]. Эти аналогии позволили предположить, что определяющей стадией фильтрационного горения жидкости является фильтрационное горение паров жидкости, которое протекает в режиме низких скоростей. Это предположение положено в основу предлагаемой ниже упрощенной математической модели, допускающей аналитическое решение.

Рассматривается система, схематично показанная на рис. 1. Бесконечная трубка заполнена пористой средой пористостью  $m$ , плот-

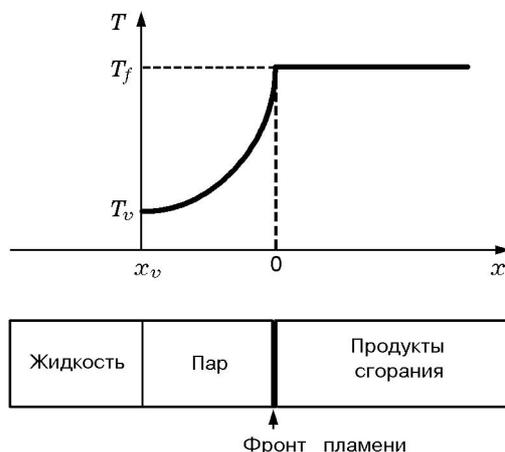


Рис. 1. Схема волны горения

ностью  $\rho_s$ , теплоемкостью  $c_s$  и теплопроводностью  $\lambda_s$ . Через пористую среду с линейной скоростью  $v_l$  течет жидкое монотопливо плотностью  $\rho_l$ , теплоемкостью  $c_l$  и теплопроводностью  $\lambda_l$ . Топливо испаряется, образуя пары плотностью  $\rho_g$  и теплоемкостью  $c_g$ , и реагирует в зоне химических реакций, расположенной на расстояниях  $x_v$  от границы жидкости. Скорость фильтрации жидкости  $v_l$  может быть как положительной, так и отрицательной. За положительное направление выбрано направление от жидкой фазы топлива к паровой.

Рассматривается следующая физическая модель процесса:

- 1) топливо реагирует только в паровой фазе, реакции в жидкой фазе не учитываются;
- 2) межфазная граница жидкость — пар плоская, капиллярные эффекты отсутствуют;
- 3) пузырьковый газожидкостный слой отсутствует, топливо испаряется только на межфазной границе;
- 4) температура поверхности раздела жидкость — пар равна температуре кипения топлива;
- 5) топливо испаряется за счет тепла, поступающего по пористому каркасу из зоны реакции и продуктов сгорания;
- 6) горение паров топлива происходит по механизму фильтрационного горения газов в режиме низких скоростей (диффузия и теплопроводность в паровой фазе не учитываются);
- 7) теплообмен газа с пористой средой очень быстрый, так что в каждом сечении волны температуры газа и пористой среды равны (однотемпературная модель);
- 8) внешние теплопотери отсутствуют.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Предполагаемая схема волны горения показана на рис. 1. Такая физическая модель описывается следующей одномерной системой уравнений:

$$\frac{d}{dx} \left( \lambda_s \frac{dT}{dx} \right) + \frac{dT}{dx} \left( c_s \rho_s u_s - c_g G \frac{m}{1-m} \right) + \frac{Qm}{1-m} \rho_g w(\eta, T) = 0,$$

$$G \frac{d\eta}{dx} + \rho_g w(\eta, T) = 0, \quad (1)$$

$$G = \rho_g(v - u) = \rho_l(v_l - u).$$

Здесь  $T$  — температура паров топлива и пористого каркаса,  $\eta$  — относительная концентрация паров топлива,  $Q$  — тепловой эффект сгорания (разложения) монотоплива,  $v$  — линейная скорость фильтрации паров топлива,  $u$  — скорость распространения стационарной волны горения относительно пористой среды. Уравнения записаны в системе координат, движущейся с волной горения. Скорость химической реакции  $w$  рассматривается в двух вариантах:

для гомогенной химической реакции в газовой фазе —

$$w = \eta k_0 \exp(-E/RT),$$

для гетерогенной химической реакции на поверхности пористого каркаса —

$$w = \eta k_s S \exp(-E_s/RT),$$

где  $k_0$  и  $k_s$  — предэкспоненты,  $S = 6(1 - m)/d$  — удельная поверхность пористой среды,  $d$  — средний размер зерна пористой среды,  $E$  и  $E_s$  — энергии активации гомогенной и гетерогенной реакций,  $R$  — газовая постоянная. Предполагается, что гетерогенная реакция протекает в кинетическом режиме.

Пусть узкая зона химической реакции расположена в сечении  $x = 0$ . Граничные условия могут быть записаны при  $x = \infty$ :  $\eta = 0$ ,  $dT/dx = 0$ , а также на межфазной поверхности жидкость — пар при  $x = x_v$  ( $x_v < 0$ ):  $\eta = 1$ ,  $T = T_v$  и

$$\lambda_s \frac{dT}{dx} = \frac{GLm}{1-m} + \frac{c_l G(T_v - T_0)m}{1-m} - c_s \rho_s u(T_v - T_0),$$

где  $T_0$  — начальная температура жидкости и пористой среды,  $T_v$  — температура испарения топлива, равная температуре кипения,  $L$  — теплота испарения топлива. Последнее условие означает, что на межфазной границе кондуктивный поток тепла из пористой среды (поток тепла по газовой фазе не учитывается) тратится на испарение топлива и подогрев жидкого топлива и пористой среды до температуры кипения.

Объединяя два первых уравнения системы (1) и интегрируя результат от  $x_v$  до  $x$  с

учетом граничного условия при  $x = x_v$ , получим

$$\frac{dT}{d\xi} - (T - T_0) \left( 1 - \frac{c_s \rho_s u(1-m)}{c_g G m} \right) - \frac{Q}{c_g} (\eta - 1) - \frac{L}{c_g} + (T_v - T_0) \left( 1 - \frac{c_l}{c_g} \right) = 0, \quad (2)$$

где  $\xi = x/l$  — безразмерная координата,  $l = (1-m)\lambda_s/mGc_g$ . Равновесная температура  $T_f$  может быть получена из (2) при  $\xi \rightarrow \infty$ :

$$T_f = T_0 + \frac{Q-L}{c_g \omega} + \frac{\Delta T}{\omega}, \quad (3)$$

$$\omega = 1 - \frac{c_s \rho_s u(1-m)}{c_g G m}, \quad \Delta T = (T_v - T_0) \left( 1 - \frac{c_l}{c_g} \right).$$

В частности, при  $u = 0$  (случай стоячей волны)  $\omega = 1$  и

$$T_f = T_0 + \frac{Q-L}{c_g} + \Delta T.$$

Слагаемое  $\Delta T$  учитывает, что до температуры кипения нагревается жидкость, а не пар. Равновесная температура  $T_f$  в стоячей волне равна адиабатической температуре горения топлива с учетом величины  $\Delta T$ . Отметим, что в [13] также было получено соотношение между  $T_f$  и скоростью волны, которое отличается от уравнения (3) поправкой  $\Delta T/\omega$ . Величина этой поправки не превышает 100 К, поэтому предложенное в [13] выражение также давало хорошее совпадение с экспериментом.

Вне зоны химических реакций, где  $w = 0$ , уравнение (2) можно проинтегрировать и получить распределения температуры в зоне подогрева ( $\xi < 0$ ):

$$T = T_f - \frac{Q}{c_g \omega} (1 - \exp(\omega \xi))$$

и в продуктах ( $\xi > 0$ ):

$$T \equiv T_f.$$

Расстояние от зоны химических реакций до межфазной границы  $x_v$  определяется из условия  $T(\xi_v) = T_v$ :

$$x_v = \frac{1}{\omega} \ln \left( 1 + \frac{c_g \omega (T_v - T_f)}{Q} \right).$$

Выражение для определения скорости волны горения получим, интегрируя второе уравнение системы (1) в зоне химических реакций с использованием метода встречной экстраполяции [1]. В результате получим соотношения: для случая гомогенной реакции —

$$\frac{m}{1-m} \frac{G^2(u)Q}{\lambda_s k_0 \rho_{g,v} T_v} = \frac{RT_f(u)}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_f(u)}\right), \quad (4)$$

для случая гетерогенной реакции —

$$\frac{md}{6(1-m)} \frac{G^2(u)Q}{\lambda_s k_s \rho_{g,v} T_v} = \frac{RT_f(u)}{E_s} \exp\left(-\frac{E_s}{RT_f(u)}\right) \quad (5)$$

( $\rho_{g,v}$  — плотность газа на поверхности раздела газ — жидкость).

Горение монотоплива, движущегося в узкой трубке, также может быть проанализировано в рамках данной модели. В этом случае кондуктивный перенос тепла осуществляется по стенкам трубки, а не по пористой среде. Соответственно в исходных уравнениях пористость  $m$  должна быть заменена объемной долей газовой (жидкой) фазы в системе:  $m = (1 + 2h/D)^{-2}$ , где  $D$  — внутренний диаметр трубки, а  $h$  — ее толщина. Конечное выражение для скорости горения монотоплива в трубке при гомогенной химической реакции имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{D^2}{4h^2(1+D/h)} \frac{G^2(u)Q}{\lambda_s k_0 \rho_{g,v} T_v} &= \\ &= \frac{RT_f(u)}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_f(u)}\right). \end{aligned}$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Модель сопоставлялась с экспериментальными данными по горению гидразина в пористых средах и трубках [13, 14]. Значения расчетных параметров для газообразного и жидкого гидразина взяты из [12]. Для пористой среды использовали следующие значения параметров:  $\lambda_s = 4 \text{ Вт/(м·К)}$ ,  $c_s = 0,75 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг·К)}$ ,  $\rho_s = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $m = 0,5$ .

Нормальная скорость горения жидкости  $S_u = v_l - u$ . Условие  $S_u > 0$  накладывает ограничение на соотношение скорости фильтрации

и скорости волны. Скорость фильтрации  $v_l$  может быть как положительной, так и отрицательной. Положительным значениям  $v_l$  соответствует направление от жидкости к продуктам сгорания. При  $v_l > 0$  возможны два варианта распространения:

- 1)  $v_l > 0$ ,  $u > 0$ ,  $|v_l| > |u|$ ;
- 2)  $v_l > 0$ ,  $u < 0$ .

При  $v_l < 0$  скорость волны  $u$  может быть только отрицательной, причем  $|u| > |v_l|$ . Таким образом, при положительном направлении фильтрации жидкости волна горения может быть как спутной с потоком жидкости, так и встречной; при фильтрации в отрицательном направлении волна может распространяться только спутно с потоком жидкости.

### Горение гидразина в пористых средах

Хорошо известно, что различные поверхности могут катализировать разложение гидразина [12]. Поэтому априори неясно, по какому пути протекает разложение гидразина в пористой среде: гомогенному или гетерогенному. Косвенную информацию об этом можно получить из сопоставления выражений (4) и (5) для скорости горения с экспериментами по горению гидразина в пористых средах разной дисперсности. Экспериментальные исследования показывают, что нормальная скорость горения  $S_u$  падает с увеличением среднего размера зерен пористой среды [13] (рис. 2). Теоретически в соответствии с (4) в случае гомогенной газовой реакции скорость горения не зависит от дисперсности пористой среды. С другой стороны, выражение (5) для гетерогенной химической реакции дает правильную тенденцию изменения  $S_u$  в зависимости от  $d$ . Поэтому дальнейшее сопоставление проводилось с моделью для гетерогенной химической реакции. Рис. 2 показывает, что эта модель хорошо описывает зависимости  $S_u$  от скорости фильтрации и дисперсности пористой среды.

На рис. 3 представлены теоретические и экспериментальные зависимости скорости распространения волны горения гидразина от скорости фильтрации. Так же, как и при фильтрационном горении газа, зависимость  $u(v_l)$  имеет U-образный вид. Однако при фильтрационном горении газов вся кривая  $u(v)$  расположена в области положительных значений  $v$ , а

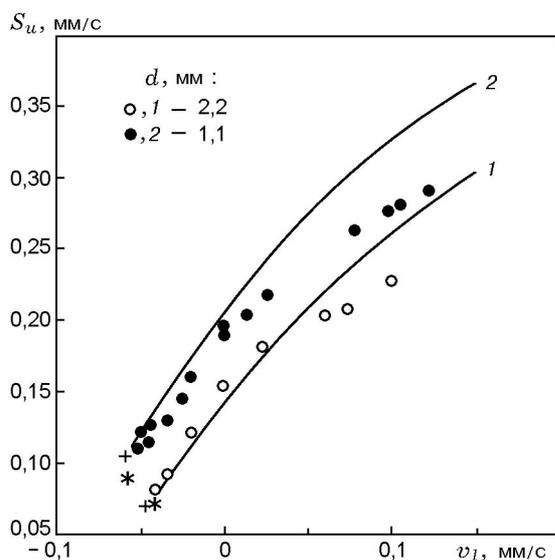


Рис. 2. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) зависимости нормальной скорости горения гидразина в пористой среде от скорости фильтрации:

\* и + обозначают теоретический и экспериментальный пределы соответственно

при фильтрационном горении жидкости существует область отрицательных значений скорости фильтрации, при которых возможно стационарное горение гидразина. Другая особенность горения жидкости состоит в поведении волны горения при уменьшении скорости фильтрации. При фильтрационном горении газов скорость адиабатической волны горения уменьшается при  $v \rightarrow 0$ , но при любом значении  $v$  волна теоретически существует, предел отсутствует [1]. При фильтрационном горении жидкости в адиабатическом случае при уменьшении  $v_l$  модель предсказывает наличие предела, который хорошо подтверждается экспериментально (см. рис. 2, 3).

В целом модель качественно правильно описывает экспериментально наблюдаемую зависимость скорости волны от скорости фильтрации (см. рис. 3). Количественно значительные расхождения между теорией и экспериментом наблюдаются при больших значениях  $v_l$ . Вероятно, это обусловлено слишком грубым предположением модели о бесконечно быстром межфазном теплообмене.

Равновесная температура в волне горения, согласно (3), определяется величиной  $\omega$ . При  $u > 0$   $\omega < 1$ . В этом случае значение  $T_f$  больше, чем в стоячей волне, где оно примерно равно адиабатической температуре сгора-

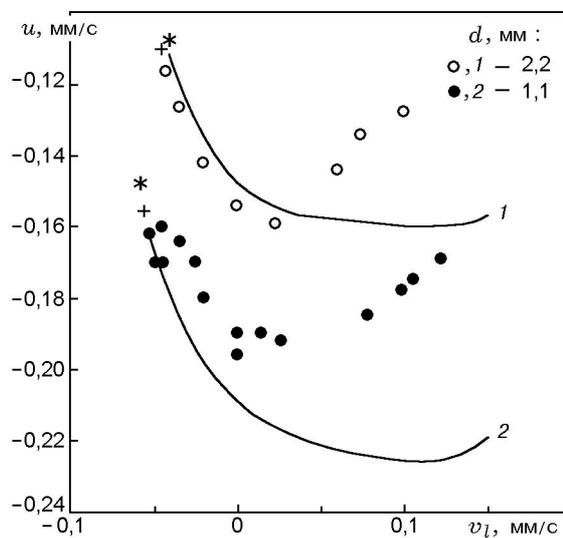


Рис. 3. Теоретические и экспериментальные зависимости скорости волны горения гидразина в пористой среде от скорости фильтрации:

\* и + обозначают теоретический и экспериментальный пределы соответственно

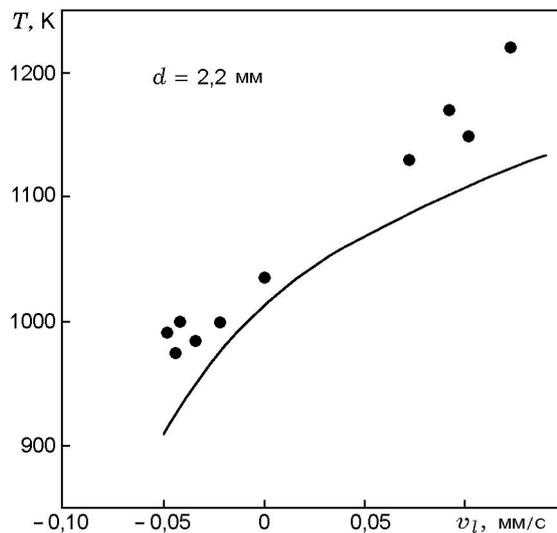


Рис. 4. Теоретическая (линия) и экспериментальная (точки) зависимости равновесной температуры в волне от скорости фильтрации

ния жидкого монотоплива. При  $u < 0$   $\omega > 1$  и  $T_f$  меньше температуры в стоячей волне. На рис. 4 представлены теоретическая и экспериментальная зависимости равновесной температуры в волне горения от скорости фильтрации. Видно, что модель не только правильно описывает тенденцию монотонного уменьшения  $T_f$  с уменьшением  $v_l$ , но и количественно хорошо совпадает с экспериментом.

### Горение гидразина в узких трубках

При расчетах по модели предполагалось, что в отличие от горения в пористых средах разложение гидразина в кварцевой трубке происходит гомогенным путем в газовой фазе. Основанием для этого являлось то, что у кварца не обнаружено существенной каталитической активности в разложении гидразина [12]. Кроме того, в 5-миллиметровой трубке удельная поверхность невелика, что также уменьшает возможный вклад гетерогенного пути реакции.

При проведении экспериментов в трубке было замечено, что при  $v_l > 0,8$  мм/с горение переходит в турбулентный режим. Так как модель не учитывает турбулентных эффектов, сопоставление модели с экспериментом проводилось только при  $v_l < 0,8$  мм/с.

Рис. 5 показывает теоретическую и экспериментальную зависимости скорости волны горения гидразина в трубке от скорости фильтрации. Здесь от U-образной кривой  $u(v_l)$ , наблюдаемой в пористых средах, осталась только растущая ветвь. Принципиально возможная при других параметрах системы область падения  $u$  с ростом  $v_l$  в данном случае осталась за пределом, который, как видно из рисунка, хорошо предсказывается теоретически.

Существенным параметром в процессах фильтрационного горения является соотноше-

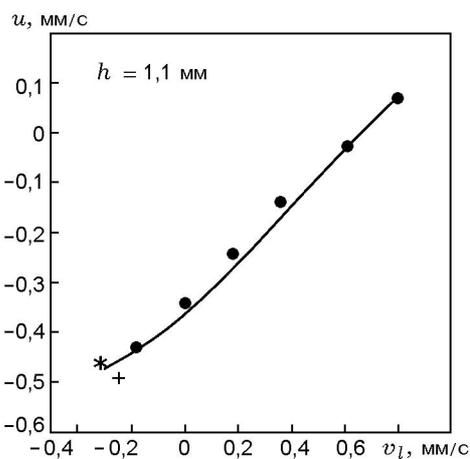


Рис. 5. Теоретическая (линия) и экспериментальная (точки) зависимости скорости волны горения гидразина в трубке от скорости фильтрации:

\* и + обозначают теоретический и экспериментальный пределы соответственно

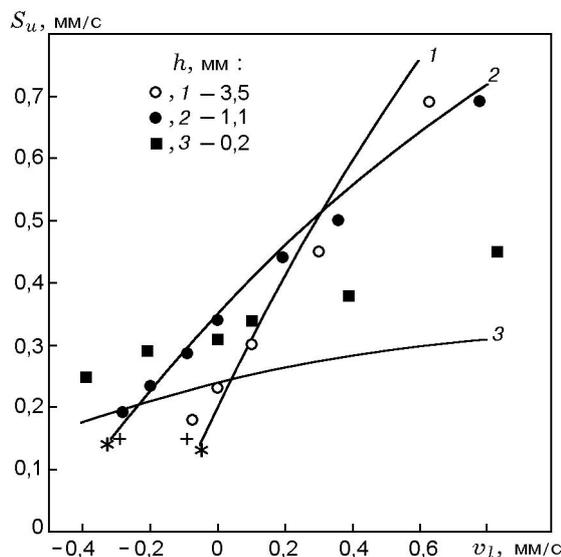


Рис. 6. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) зависимости скорости горения гидразина от скорости фильтрации в трубках:

\* и + обозначают теоретический и экспериментальный пределы соответственно

ние объемов твердой и газовой (жидкой) фаз в системе. В пористых средах это соотношение задается пористостью  $m$  и слабо меняется в различных типах засыпок (шары, зёрна, кольца Рашига и др.). В трубках этот параметр может существенно меняться при изменении диаметра или толщины трубки. На рис. 6 приведены теоретические и экспериментальные зависимости  $S_u(v_l)$  в трубках одного диаметра, но разной толщины. Несмотря на некоторое количественное расхождение теории и эксперимента для тонких трубок, модель качественно правильно отражает все наблюдаемые закономерности. В частности, увеличение толщины трубки приводит, с одной стороны, к усилению зависимости  $S_u(v_l)$ , а с другой стороны, к сужению интервала отрицательных скоростей фильтрации, при которых возможно стационарное горение гидразина (смещение предела к  $v_l = 0$ ).

Рис. 7 иллюстрирует влияние толщины трубки на скорость горения при постоянной скорости фильтрации топлива. Для каждой скорости фильтрации существует оптимальная толщина трубки, при которой скорость горения максимальна. Немонотонный характер зависимости  $S_u(h)$  обусловлен двойной ролью твердой фазы в фильтрационном горении. Увеличение толщины трубки приводит, с одной стороны,

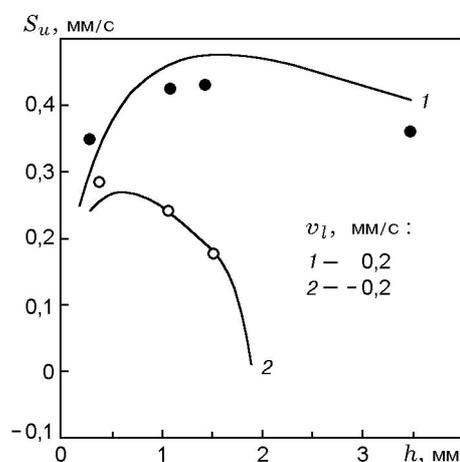


Рис. 7. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) зависимости скорости горения гидразина от толщины трубки

к улучшению условий для кондуктивного переноса тепла от продуктов сгорания к жидкому топливу и, следовательно, ускоряет испарение топлива, а с другой стороны, к увеличению доли тепла, идущего на прогрев стенки трубки.

## ВЫВОДЫ

Предложена упрощенная модель горения жидких монотоплив в пористых средах. Модель основана на предположениях, что испарение монотоплива контролируется поступлением тепла по твердому каркасу от продуктов сгорания и сгорание паров происходит по механизму фильтрационного горения газа в режиме низких скоростей. Применение модели для описания горения гидразина в пористых средах и трубках позволило объяснить наблюдаемые закономерности. Из анализа модели следует наличие адиабатического предела по скорости фильтрации, который хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемыми пределами горения гидразина в пористых средах и трубках.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лаевский Ю. М., Бабкин В. С. Фильтрационное горение газа // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под. ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: Наука, 1988.

2. Бабкин И. С., Дробышев В. И., Лаевский Ю. М., Потытняков С. И. О механизме распространения волн горения в пористой среде при фильтрации газа // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265, № 5. С. 1157–1161.
3. Бабкин И. С., Дробышев В. И., Лаевский Ю. М., Потытняков С. И. Фильтрационное горение газов // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 2. С. 17–26.
4. Лаевский Ю. М., Бабкин В. С., Дробышев В. И., Потытняков С. И. К теории фильтрационного горения газов // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 6. С. 3–13.
5. Футько С. И., Шабуня С. И., Жданок С. А. Приближенное аналитическое решение задачи распространения фильтрационной волны горения в пористой среде // Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71, № 1. С. 41–45.
6. Доброго К. В., Жданок С. А. Инженерный расчет характеристик фильтрационного горения на основе двухтемпературной одномерной модели // Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71, № 3. С. 424–432.
7. Доброго К. В., Жданок С. А., Крауклис А. В. и др. Переход от режима низких к режиму высоких скоростей фильтрационного горения газов при повышении давления // Инж.-физ. журн. 1999. Т. 72, N 3. С. 440–449.
8. Escobedo F., Viljoen H. J. Reaction fronts in porous medium. Approximation technique versus numerical solution // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 794–805.
9. Жижин Г. В., Ларина Т. И. Стоячие волны газовых химических реакций в пористых инертных средах // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 11–20.
10. Zhdanok S., Kennedy L. A., Koester G. Superadiabatic combustion of methane-air mixtures under filtration in a packed bed // Combust. Flame. 1995. V. 100. P. 221–231.
11. Коровин Н. В. Гидразин. М.: Химия, 1980.
12. Schmidt E. W. Hydrazine and its Derivatives. Preparation, Properties, Applications. New York: John Wiley and Sons, 1984.
13. Koshkin B. Yu., Bunev V. A., Babkin V. S., Laevsky Ju. M. The decomposition flame of hydrazine in inert porous media // Combust. Flame. 1995. V. 103. P. 143–150.
14. Бабкин В. С., Кошкин Б. Ю., Лаевский Ю. М. Горение движущихся взрывчатых веществ в узких трубках // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304, № 4. С. 892–895.

Поступила в редакцию 7/IV 2000 г.