

4. Cherian M. A., Rhodes P., Simpson R. J. et al. Kinetic modelling of the oxidation of carbon monoxide in flames // 18th Symp. (Int.) on Combust.— Pittsburgh: The Combust. Inst., 1981.— P. 385—395.
5. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Ингибирование водородно-воздушных пламен при высоких давлениях // ФГВ.— 1981.— 17, № 5.— С. 8—13.
6. Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Цариченко С. Г. и др. Влияние начального давления и температуры на характеристики горения смесей // Там же.— 1989.— 25, № 1.— С. 32—36.
7. Behrendt F., Warnatz J. The dependence of flame propagation in $H_2-O_2-N_2$ mixtures on temperature, pressure and initial composition // Int. J. Hydrogen Energy.— 1985.— 10, N 11.— P. 749—755.
8. Мольков В. В., Бухаров В. Н., Бабкин В. С. и др. Определение нормальной скорости пламени методом обратной задачи в бомбе постоянного объема // Пожарная профилактика.— М.: ВНИИПО, 1986.— С. 37—48.
9. ГОСТ 12.1.044-84. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
10. Льюис В., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах.— М.: Мир, 1968.

г. Балашиха

Поступила в редакцию 8/X 1990,
после доработки — 20/II 1991

УДК 536.46

А. П. Алдушин, К. И. Звиненко

ГОРЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООБМЕНА С ГАЗООБРАЗНЫМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

Теоретически рассмотрено и экспериментально подтверждено существование стационарной волны горения в пористой реагирующей среде химических источников чистых газов при теплообмене исходного вещества с газообразными продуктами реакции. Отмечено, что температура горения в этом случае превышает адиабатическую температуру сгорания вещества. Проанализированы возможные механизмы горения.

В [1] показано, что фильтрация теплоносителя через реагирующую среду в направлении распространения фронта реакции приводит к перегреву зоны горения относительно термодинамической температуры адиабатического сгорания вещества. Возможность организации такого рода «сверхадиабатического» процесса имеет принципиальное значение, поскольку открывает путь для сжигания низкокалорийных систем без дополнительных энергозатрат.

При горении пиротехнических газогенерирующих смесей повышение температуры в зоне горения может быть достигнуто и без специального массообмена с внешней средой за счет использования тепла газообразных продуктов реакции. Генерируемый газ, проходя через реагирующее вещество, способен выполнять роль теплоносителя, нагревающего исходную смесь. Особенностью данного случая по сравнению с известными схемами «сверхадиабатического» горения является жесткая обратная связь между плотностью фильтрационного потока и скоростью волны реакции. В таких системах стационарный режим горения возможен лишь при условии автостабилизации процессов газовыделения и воздействия фильтрационного потока на температуру и скорость распространения зоны реакции.

В рамках модельных представлений пиротехнической смеси в виде изотропной реагирующей пористой среды уравнения стационарного распространения фронта горения имеют вид

$$mc(1 - \eta v c_1 / c) T' = Qw + \lambda T'' + \alpha(T_1 - T), \quad (1)$$

$$m v c_1 (\xi - \eta) T_1' = v c_1 w (T_1 - T) + \alpha(T_1 - T), \quad (2)$$

$$m \eta' = w, \quad w = k_0 \exp(-E/RT) f(\eta), \quad (3)$$

$$x = -\infty: T = T_1 = T_0, \quad \eta = 0; \quad x = \infty: T = T_1 = T_r, \quad \eta = 1. \quad (4)$$

Здесь штрих означает дифференцирование по пространственной переменной x ; m — массовая скорость горения; T, T_1 — температура конденсированной фазы и газа; c, c_1 — теплоемкость исходного вещества и газообразного

продукта; λ — теплопроводность пористой среды; α — коэффициент межфазного теплообмена (Вт/м^3); w — скорость реакции; Q — тепловой эффект реакции, принимаемый равным разности энтальпий образования исходных и конечных продуктов; k_0 — предэкспонент; E — энергия активации; ν — массовая доля газа в продуктах реакции ($\nu < 1$); η — глубина превращения.

Уравнения (1)–(3), отражающие баланс тепла и вещества в адиабатической стационарной волне горения, записаны в системе отсчета, движущейся справа налево вместе с фронтом реакции¹. Параметр ξ определяет направление движения газа. В зависимости от условий горения газ может истекать в сторону движения фронта реакции ($\xi = 1$) и в обратном направлении ($\xi = 0$). При записи (1)–(3) приняты следующие допущения: теплофизические характеристики и тепловой эффект реакции — постоянные; теплопроводность газа, перепад давления в зернистом слое и теплотери в окружающую среду пренебрежимо малы; фазовые переходы и потоки конденсированных компонентов отсутствуют; реальная совокупность химических реакций эквивалентна одной брутто-реакции с формальным описанием вида (3). Граничные условия (4) отражают тепловое равновесие фаз на большом удалении от зоны реакции ($x = 0$).

Система (1)–(3) имеет первый интеграл

$$m\nu c_1(\xi - \eta)T_1 - mc(1 - \eta\nu c_1/c)T + Qm\eta + \lambda T' = \text{const}, \quad (5)$$

позволяющий с учетом (4) рассчитать температуру за фронтом горения:

$$T_r = T_0 + Q/c(1 - \xi\nu c_1/c).$$

В случае пропускания газа через конденсированные продукты реакции ($\xi = 0$) T_r совпадает с термодинамической температурой адиабатического сгорания вещества T_r^0 :

$$\xi = 0, \quad T_r = T_r^0, \quad T_r^0 = T_0 + Q/c.$$

При фильтрации газа в сторону движения фронта ($\xi = 1$) $T_r = T_r^1 > T_r^0$, т. е. возникает эффект «сверхадиабатического» разогрева вещества в волне горения. Перегрев $\Delta T_r = T_r^1 - T_r^0$ тем больше, чем значительнее доля газообразных продуктов ν и выше их теплоемкость c_1 :

$$\Delta T_r = (Q/c)\delta/(1 - \delta), \quad \delta = \nu c_1/c.$$

Увеличение температуры должно приводить к росту скорости горения. Расчет и сопоставление скоростей горения в случае спутной ($\xi = 1$, $T_r = T_r^1$) и встречной ($\xi = 0$, $T_r = T_r^0$) фильтрации газа проведем в приближении узкой зоны реакции, предполагающем, что вследствие резкой температурной зависимости $w(T)$ реакция протекает в квазиизотермическом режиме при $T \approx T_r$ [2]. Полагая в (5) $T \approx T_r$ получим уравнение теплового баланса в зоне реакции

$$\lambda T' = Qm(1 - \eta). \quad (6)$$

Рассматривая (6) совместно с кинетическим уравнением (3), имеем краевую задачу для определения скорости

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{\lambda k_0 \exp(-E/RT) f(\eta)}{m^2 Q (1 - \eta)}, \quad \eta(T_0) = 0, \quad \eta(T_r) = 1. \quad (7)$$

Асимптотическое ($E/RT_r \gg 1$) интегрирование (7) позволяет считать величину m как функцию теплофизических и кинетических параметров

$$m^2 = \frac{\lambda k_0}{Q} \frac{RT_r^2}{E} \exp(-E/RT_r) \int_0^1 \frac{(1 - \eta) d\eta}{f(\eta)}.$$

¹ Подробный вывод уравнений (1)–(3) дан в Приложении.

Отношение скоростей горения при фильтрации газа через реагирующее вещество ($m_1 = m(T_r^1)$) и через продукты сгорания ($m_0 = m(T_r^0)$) запишем в виде

$$m_1/m_0 = T_r^1/T_r^0 \exp(E\delta/2RT_r^0).$$

При больших значениях параметра E/RT_r^0 , характеризующего термическое самоускорение реакции, величина m_1 может многократно превышать значение m_0 , следовательно, организуя надлежащим образом ($\xi = 1$) фильтрацию газообразных продуктов, можно существенно интенсифицировать процесс горения пиротехнических систем.

Представление об узкой зоне химической реакции соответствует теплопроводностному механизму распространения волны горения. При фильтрации газа через продукты сгорания такой механизм горения единственный. В случае спутного фронту направления фильтрации наряду с кондуктивным возможен конвективный механизм распространения волны реакции, при котором вещество нагревается за счет конвективного переноса тепла газообразными продуктами без участия теплопроводности [3]. Для расчета характеристик конвективной волны горения следует пренебрегать теплопроводностным членом в (1) и (5). Исключив с помощью (5) T_1 и рассматривая T в качестве независимой переменной, приходим к уравнению

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{c}{Q} (1 - \delta\eta) \left\{ 1 + \frac{\alpha}{cw\delta} \left[1 - \frac{(1-\delta)(T_r - T)}{(1-\eta)Q/c} \right] \right\}^{-1}. \quad (8)$$

Коэффициент межфазного теплообмена зависит от плотности потока газа $\rho v = \nu m(1 - \eta)$. При небольших числах Рейнольдса эту зависимость можно представить в виде выражения [4]

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 m^n (1 - \eta)^n.$$

Решение (8), удовлетворяющее граничным условиям

$$\eta(T_0) = 0, \quad \eta(T_r) = 1, \quad (9)$$

отбирает величину m , допускающую стационарный режим распространения фронта горения. Приближенное значение (8), предполагающее большие значения параметров

$$E(T_b - T_0)/RT_b^2, \quad E(T_r - T_0)/RT_r$$

(T_b — температура, при достижении которой тепловыделение от реакции становится соизмеримым с теплообменом), приводит к следующей оценке конвективной скорости горения ($m = m_k$):

$$m_k \approx [(cw(T_b) - \alpha_0)/\alpha_1]^{1/n}, \quad T_b = T_r - Q/c.$$

Конвективный режим горения может реализоваться лишь при достаточно сильном сверхадиабатическом перегреве зоны реакции $\Delta T_r = \delta Q/c(1 - \delta)$, при малых значениях ΔT_r ($\alpha cw(T_b) < \alpha_0$) решения (8) с граничными условиями (9) не существует, т. е. конвективный механизм не может стабилизировать горения пиротехнического состава.

Для подтверждения возможности распространения стационарной волны горения по пористой, частично газифицирующейся среде и определения влияния теплообмена газообразных продуктов реакции с исходным веществом проведены экспериментальные исследования режимов горения кислородсодержащих пиротехнических составов на основе хлората натрия в форме гранул и таблеток. Опыты охватывали широкий круг рецептурно-технологических характеристик источников кислорода. Массовая доля кислорода в продуктах сгорания находилась на уровне $\nu = 0.40 \div 0.44$. Низкая теплота разложения $Q = 480 \div 520$ кДж/кг обуславливала сравнительно невысокие температуры адиабатического сгорания: $T_r^0 = 790 \div 830$ К и $T_r^1 = 1150 \div 1200$ К. Экспериментальная установка позволяла определять массовый расход газа весовым методом

и максимальную температуру в зоне реакции T_{\max} . Эксперименты проводились в кварцевых трубах и металлических корпусах с внутренним диаметром $20 \div 200$ мм и относительным удлинением от 3 до 10.

Измеренные T_{\max} в условиях спутной фильтрации генерируемого кислорода превышали T_{Γ}^0 без учета теплообмена с газообразными продуктами реакции, но не достигали теоретической температуры горения T_{Γ}^1 из-за теплопотерь, связанных с достаточно низкими массовыми скоростями стационарного горения ($m = (2,7 - 4,0) \cdot 10^{-2}$ г/(с · см²)). Наибольшее значение $T_{\max} = 1030$ К зарегистрировано при испытаниях образца с внутренним диаметром корпуса 200 мм.

Экспериментально определить относительное увеличение скорости горения (m_1/m_0) при теплообмене исходного вещества с генерируемым кислородом и без него оказалось трудно, так как тепловая обстановка в зоне реакции столь сильно изменялась, что это приводило к резкой смене характера горения. Например, смеси, способные гореть стабильно с постоянной скоростью в условиях встречной фильтрации ($\xi = 0$), при переходе на режим спутной фильтрации ($\xi = 1$) горели на всей длине образцов прогрессивно, с ускорением. Можно предположить, что для таких сильнообогащенных горючим или низкоактивированных составов переход на режим спутной фильтрации сопровождается сменой теплопроводностного механизма горения на конвективный, для которого устанавливаются характерные зоны реакции, превышающие по протяженности реальные значения длин опытных образцов. Аналогичное изменение направления фильтрации для смесей, не способных к самостоятельному горению в обычных условиях (без увеличения начальной температуры, организации специальной теплозащиты и т. д.), позволило стабилизировать процесс горения и проводить его стационарно с требуемыми характеристиками.

Таким образом, теоретически рассмотрено и экспериментально подтверждено существование стационарной волны горения в пористой реагирующей среде химических источников чистых газов при теплообмене исходного вещества с газообразными продуктами реакции. Отмечено, что температура горения в этом случае возрастает с увеличением массовой доли и теплоемкости генерируемого газа и превышает адиабатическую температуру сгорания вещества. Проанализированы возможные механизмы горения.

Приложение

Исходной базой для вывода уравнений (1)–(3) служат балансы энтальпии в конденсированной и газовой фазах:

$$u(\rho h + \rho_2 h_2)' = \lambda T'' - \alpha(T - T_1) - v w h_1(T), \quad (I)$$

$$u(\rho_1 h_1(T_1))' = (\rho v h_1(T_1))' - \alpha(T_1 - T) + v w h_1, \quad (II)$$

а также уравнения сохранения компонентов

$$u\rho' = w, \quad u\rho_2' = (1 - v)w, \quad u\rho_1' = (\rho_1 v)' + v w. \quad (III)$$

Здесь ρ , ρ_1 , ρ_2 — количество исходного вещества, газообразных и конденсированных продуктов в единице объема среды; h , h_1 , h_2 — удельные энтальпии компонентов; v — скорость фильтрации; u — скорость системы отчета, движущейся вместе с фронтом в направлении $-x$. Последние члены в (I), (II) отражают межфазный обмен энтальпией в результате образования (при T) газообразных продуктов. Вводя глубину превращения $\eta = (\rho^0 - \rho)/\rho^0$, где $\rho^0 = \rho(-\infty)$, и почленно дифференцируя левую часть (I) с учетом (III), получим

$$m c [1 - \eta(v c_1 + \Delta c)/c] = Q(T)w + \lambda T'' - \alpha(T - T_1), \quad (IV)$$

$$Q T = h - v h_1 - (1 - v)h_2, \quad \Delta c = c - v c_1 - (1 - v)c_2.$$

В предположении $Q = \text{const}$ ($\Delta c = 0$) уравнение (IV) принимает вид (I).

Тепловой баланс газовой фазы с учетом (III), (IV) можно записать в виде

$$\rho_1(u-v)c_1T_1' = \nu wc_1(T_1 - T) + \alpha(T_1 - T). \quad (V)$$

Для преобразования (V) к виду (2) воспользуемся первым интегралом системы (III):

$$\rho_1(u-v) + \nu u\rho = \text{const}. \quad (VI)$$

При фильтрации газа в направлении движения фронта (торец трубы со стороны продуктов сгорания забронирован)

$$v(\infty) = 0, \rho = 0, \text{const} = u\rho_1(\infty).$$

С точностью до малого отношения плотностей газовой и конденсированной фаз можно записать

$$\rho_1(u-v) \approx -mv(1-\eta).$$

В случае непроницаемого холодного торца разгрузка давления осуществляется через продукты сгорания и интеграл (VI) принимает вид

$$\rho_1(u-v) + \nu u\rho \approx \nu u\rho^0 \quad (\rho_1 \ll \rho^0)$$

или $\rho_1(u-v) \approx -\nu m\eta$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР.— 1978.— 241, № 1.— С. 72.
2. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
3. Алдушин А. П. Теплопроводностный и конвективный режимы горения пористых систем при фильтрации теплоносителя // ФГВ.— 1990.— 26, № 2.— С. 3.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.

г. Ленинград

Поступила в редакцию 19/II 1991

УДК 536.463

В. А. Дудкин

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПЛАМЕНИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ $CS_2 + O_2$

На основе рассмотрения четырех ведущих процессов химической кинетики в стационарно реагирующей горючей смеси $CS_2 + O_2$ при учете ее стехиометрического состава получено выражение, дающее близкие к экспериментальным зависимости скорости распространения ламинарного пламени от температуры и давления смеси.

Закономерности распространения пламени в газовой смеси сероуглерода и кислорода изучались экспериментально и теоретически многими исследователями (см., например, обзор [1]). Наличие большого числа элементарных актов, сопровождающих разветвленную цепную реакцию окисления сероуглерода, затрудняет теоретический анализ зависимости скорости горения от различных параметров. В плане упрощения анализа можно отметить, что в численных расчетах [2, 3] получено неплохое соответствие между расчетом и экспериментами [3, 4] для смесей $CS_2 + O_2$ с большим разбавлением окислителем при использовании упрощенных схем химической кинетики.

Рассмотренное в [5] приближение четырех ведущих реакций в реагирующей смеси и «бесконечного» разбавления ее окислителем, когда