

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ С ЛЕГКОПЛАВКИМ ИНЕРТНЫМ КОМПОНЕНТОМ

В. Г. Прокофьев, В. К. Смоляков

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634050 Томск
maks@fisman.tomsk.su

Исследуется влияние температуры и теплоты плавления инертного легкоплавкого компонента смеси, а также его количества, на закономерности зажигания и нестационарные режимы горения безгазовых систем.

ВВЕДЕНИЕ

Горение безгазовых систем с инертным легкоплавким компонентом используется в технологии получения композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. Для повышения эксплуатационных свойств продукта синтеза (ударной вязкости и пластичности) необходимо увеличение доли инертной легкоплавкой добавки. Это снижает калорийность смеси и может затруднить инициирование процесса и привести к нестационарному режиму горения. Кроме того, плавление инерта также может изменять режимы распространения фронта реакции [2].

В соответствии с [2] фазовый переход в стационарной волне горения может проходить в режиме Стефана или в режиме химического превращения. В первом случае тепло для фазового перехода поступает из высокотемпературных участков волны горения. На температурном профиле волны горения в точке фазового перехода наблюдается излом. В режиме химического превращения фазовый переход осуществляется как за счет теплового потока из высокотемпературных участков волны горения, так и за счет тепла химических реакций, проходящих при температуре фазового перехода. В результате на температурном профиле волны горения появляется изотермический участок, экранирующий тепловой поток от продуктов к исходным веществам.

Влияние плавления реагентов на нестационарное горение безгазовой системы ранее исследовалось только для случая полного расщепления реагентов в реакции (стехиометрические составы) [3]. Такому случаю отвечает стефановский режим фазового превращения [2]. Поэтому представляет интерес исследование общих закономерностей нестационарного горения

и зажигания безгазовых систем с инертным легкоплавким компонентом, фазовый переход которого может проходить в различных режимах. В настоящей работе такой анализ проводится на основе численного решения нестационарной задачи.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается безгазовое горение системы $A+B+C$, один из компонентов которой (C) легкоплавкий инерт. Компоненты A, B , взятые в стехиометрическом соотношении, и продукт реакции F , образующийся в необратимой одностадийной реакции, считаются тугоплавкими. В общем случае плавление одного из компонентов, в том числе инертного, приводит не только к скачку теплового потока, но и к изменению кинетики химического превращения, теплопроводности и плотности смеси. В настоящей работе рассматривается только тепловое влияние фазового перехода на ход процесса.

Неизотермическое взаимодействие описывается системой уравнений

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\rho\frac{\partial \alpha}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

с начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} t = 0: & \quad T = T_0, \quad \alpha = 0; \\ x = 0: & \quad T = T_w, \quad t < t_w, \\ & \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad t > t_w; \\ x = +\infty: & \quad T = T_0, \quad \alpha = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь t — время; x — координата; T — температура; λ — коэффициент теплопроводности;

ρ — плотность, которая полагается одинаковой для всех конденсированных веществ; Q — тепловой эффект реакции; $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 , E — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции; R — газовая постоянная; α — глубина превращения, определенная как массовая доля продукта F , меняющаяся от 0 до своего конечного значения $\alpha_f = 1 - \varphi$; $f(\alpha)$ — кинетический закон взаимодействия; φ — доля инерта; t_w — время действия нагревателя (стенки). Здесь и далее индекс w соответствует параметрам нагревателя (стенки), 0 — начальному состоянию, l — плавлению, f — конечным значениям величин.

Теплоемкость смеси представим в виде $c = c_0 + L\delta(T - T_l)\varphi$, где $\delta(T - T_l)$ — дельта-функция; L — теплота плавления; T_l — температура плавления; c_0 — постоянная часть теплоемкости смеси. Адиабатическая температура горения в стационарном режиме $T_f = T_0 + (Q/c)\alpha_f - (L/c)\varphi$ уменьшается при увеличении доли инерта φ .

В безразмерных величинах

$$\theta = \frac{(T - T_*)E}{RT_*^2}, \quad \xi = x \sqrt{\frac{c_0 \rho k(T_*)}{\lambda}},$$

$$\beta = \frac{RT_*}{E}, \quad \gamma = \frac{c_0 RT_*^2}{QE}, \quad \tau = \frac{tk(T_*)}{\gamma},$$

$$\theta_l = \frac{(T_l - T_*)E}{RT_*^2}, \quad \theta_0 = \frac{(T_0 - T_*)E}{RT_*^2},$$

$$\theta_w = \frac{(T_w - T_*)E}{RT_*^2}, \quad Ph = \frac{L}{Q\gamma}$$

система уравнений (1)–(3) примет следующий вид:

$$[1 + \delta(\theta - \theta_l)\varphi Ph] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau},$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \gamma \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta} f(\alpha);$$

$$\begin{aligned} \tau = 0: & \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = 0; \\ \xi = 0: & \quad \theta = \theta_w \quad (\tau < \tau_w), \\ & \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad (\tau > \tau_w); \\ \xi = +\infty: & \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Масштабную температуру T_* в целях удобства численного счета выбирали из интервала температур, близких к температуре плавления. Скорость горения вычисляли по скорости перемещения сечения с температурой T_* . В большинстве расчетов кинетическую функцию брали в виде $f(\alpha) = 1 - \alpha$. Такая запись кинетической функции $f(\alpha)$ означает независимость химической реакции от содержания инерта. При принятом определении α кинетическая функция $f(\alpha)$ неотрицательная.

При численном решении уравнения теплопроводности с использованием неявной разностной схемы применялся метод сглаживания: дельта-функция заменялась функцией

$$\Phi(\theta) = \frac{\varphi(\theta) \operatorname{erf}^{-1}(\sqrt{2})}{\Delta \theta \sqrt{2\pi}} \exp \frac{(\theta_l - \theta)^2}{2\Delta \theta^2},$$

$$\varphi(\theta) = \begin{cases} 0, & \theta > \theta_l + \Delta \theta, \\ 1, & \theta_l - \Delta \theta < \theta < \theta_l + \Delta \theta, \\ 0, & \theta < \theta_l - \Delta \theta, \end{cases}$$

где на температурный интервал $\Delta \theta$ приходилось не менее пяти расчетных точек и соблюдалось условие $-\Delta \theta / \theta_0 < 10^{-1}$, определенное в ходе предварительных вычислений. Для функции $\Phi(\theta)$ выполняется условие нормировки

$$\int_{\theta - \Delta \theta}^{\theta + \Delta \theta} \Phi(\theta) d\theta = 1,$$

которое не зависит от $\Delta \theta$.

При тестировании программы расчетов параметры волны горения в установившемся стационарном режиме сопоставляли с аналитическими оценками, полученными на основе представлений, развитых в [2]. Оценку скоростей горения в режиме химического превращения и в режиме Стефана проводили по формулам

$$u_{ch}^2 \approx \frac{\lambda k(T_l) RT_l^2 / E}{Q\rho} \left(\int_0^{\alpha_1} \frac{\alpha_1 - \alpha}{f(\alpha)} d\alpha \right)^{-1}, \quad (5)$$

$$u_S^2 \approx \frac{\lambda k(T_f) RT_f^2 / E}{Q\rho} \left(\int_0^{\alpha_f} \frac{\alpha_f - \alpha}{f(\alpha)} d\alpha \right)^{-1},$$

где $\alpha_1 = c_0(T_l - T_0)/Q$.

Скорости горения (5) и адиабатическая температура стационарного горения θ_f в безразмерных переменных имеют вид

$$\omega_{ch}^2 \approx \gamma(1 + \beta\theta_l)^2 \exp\left(\frac{\theta_l}{1 + \beta\theta_l}\right) \times \left(\int_0^{\alpha_l} \frac{\alpha_l - \alpha}{f(\alpha)} d\alpha\right)^{-1},$$

$$\omega_s^2 \approx \gamma(1 + \beta\theta_f)^2 \exp\left(\frac{\theta_f}{1 + \beta\theta_f}\right) \times \left(\int_0^{\alpha_f} \frac{\alpha_f - \alpha}{f(\alpha)} d\alpha\right)^{-1},$$

$$\theta_f = \theta_0 + \frac{\alpha_f}{\gamma} - Ph(1 - \alpha_f).$$

Изменение значений теплопроводности λ при фазовом превращении рассматривалось в тестовых расчетах. В режиме Стефана это приводит к соответствующему изменению теплового потока, а в режиме химического превращения — к изменению длины изотермического участка. К аналогичным результатам приводит и варьирование параметров фазового превращения Ph и T_l . В дальнейшем значение λ выбирали неизменным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зажигание. Влияние фазовых превращений компонентов смеси на инициирование волны безгазового горения в теоретическом аспекте ранее специально не рассматривалось.

Для случая $\theta_l \leq \theta_w \leq \theta_f$ в качестве критерия зажигания выбирали условие «вспышки» — резкого повышения температуры смеси. Время зажигания для такого критерия в расчетах определялось как время, при котором температура реагирующего вещества становилась больше температуры нагревателя. Влияние плавления инерта на время зажигания в наибольшей степени проявляется при температуре накаливаемой стенки θ_w , существенно превышающей температуру фазового перехода θ_l (рис. 1). При $\theta_w = \theta_f$ время зажигания максимально. Тепло, поступающее от горячей стенки, кроме нагрева вещества тратится также на плавление инерта. С уменьшением разницы

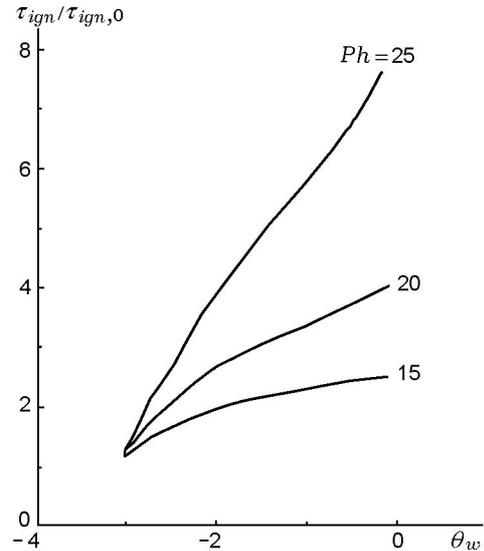


Рис. 1. Зависимость времени зажигания от температуры накаливаемой поверхности:

$\theta_0 = -9$, $\theta_l = -3$, $\beta = 0,05$, $\gamma = 0,049$, $\varphi = 0,3$, τ_{ign} , $\tau_{ign,0}$ — времена зажигания с учетом и без учета фазового перехода

температур $\theta_w - \theta_l$ затраты тепла на плавление снижаются. Если в случае $\theta_w = \theta_f$, $Ph = 25$ они составляют 10 % тепла, поступившего от нагревателя, и «вспышка» возникает на некотором расстоянии от стенки, то при $\theta_w = \theta_l$ затраты тепла на плавление не превышают 0,1 %, а рост температуры происходит вблизи стенки.

В качественном отношении подобное влияние фазового перехода на время инициирования наблюдается и при выборе других критериев зажигания, выраженных в виде прекращения притока тепла от стенки или в виде равенства количества тепла, поступившего от нагревателя, теплу химической реакции. По последнему критерию можно оценивать параметры зажигания для любых соотношений между температурами нагревателя, фазового перехода и горения. Необходимость учета фазового перехода при расчете характеристик инициирования определяется соотношением характерных температур задачи и выполнением условия $\varphi Ph \gamma > 0,1$.

Выход на установившиеся режимы. Влияние плавления инерта на процесс выхода волны горения на установившийся режим связан, прежде всего, с устойчивостью зажигания, которая при прочих равных условия выше для систем с инертным плавящимся компонентом. Физичес-

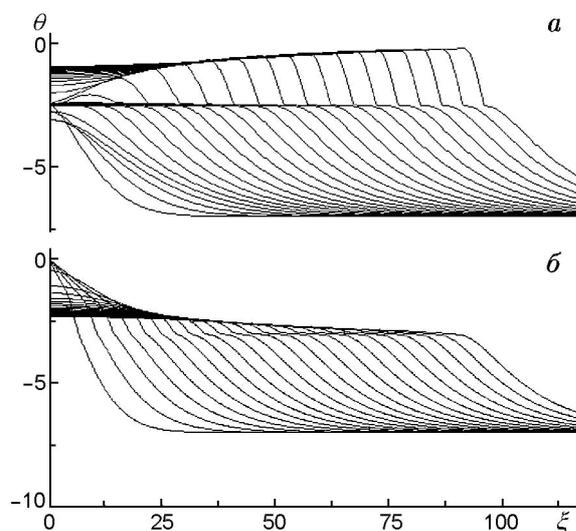


Рис. 2. Распределения температуры на стадии инициирования и выхода на стационарный режим горения:

$\theta_0 = -7$, $\beta = 0,05$, $\varphi = 0,3$; *a* — $\theta_l = -2,5$, $\theta_w = -4$, $\gamma = 0,04$, $Ph = 50$; *б* — $\theta_l = -3,0$, $\theta_w = 1$, $\gamma = 0,087$, $Ph = 20$; линии распределения температуры приведены с шагом по времени $\Delta\tau = 120$

кий смысл этого результата состоит в стабилизирующем действии теплового запаса расплава на процесс горения.

При низкотемпературном зажигании ($\theta_w < \theta_f$) и температуре плавления выше температуры стенки ($\theta_l > \theta_w$) фазовый переход, не влияя на время зажигания, проявляется в увеличении времени выхода на установившийся режим горения. В случае $\theta_w < \theta_l < \theta_f$ выход на установившееся горение сопровождается сменой режимов фазового превращения: высокотемпературное плавление — химическое превращение — режим Стефана. Описанную ситуацию иллюстрирует рис. 2, *a*.

В случае высокотемпературного зажигания порядок смены режимов иной. На рис. 2, *б* для случая $\theta_w > \theta_l = \theta_f$ представлена динамика смены режимов: режим Стефана — химическое превращение — высокотемпературное плавление.

Время выхода на установившийся режим горения после периода зажигания тем меньше, чем меньше разница между температурой плавления инерта и температурой горения. Выход на стационарный режим горения может проходить монотонным или колебательным образом, а на автоколебательный режим — только колебательным образом. Область парамет-

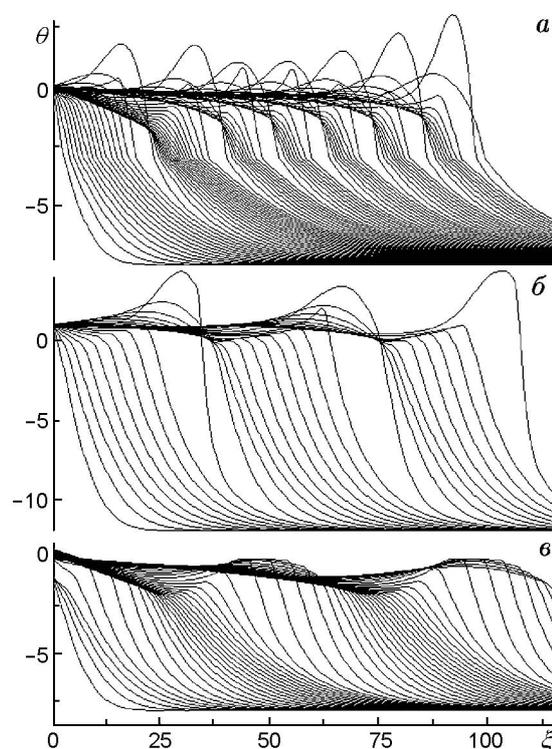


Рис. 3. Распределения температуры в автоколебательном режиме горения:

$\beta = 0,05$, $Ph = 50$; *a* — $\theta_0 = -7,5$, $\theta_l = -3$, $\theta_f = 0$, $\varphi = 0,3$; *б* — $\theta_0 = -12$, $\theta_l = 0$, $\theta_f = 1$, $\varphi = 0,1$; *в* — $\theta_0 = -8$, $\theta_l = 0$, $\gamma = 0,072$, $\varphi = 0,5$

ров, при которых наблюдается монотонный переход к установившемуся режиму, увеличивается с ростом φ и L/Q .

Автоколебательное распространение волны горения. Расчеты подтверждают вывод [3] о стабилизирующем влиянии фазового перехода на распространение волны горения. Вместе с тем действие легкоплавкого инерта на стабилизацию колебаний температуры и скорости фронта качественно отличается от рассмотренного в [3] случая плавления полностью расходуемых реагентов.

На рис. 3 представлены колебательные режимы горения для случаев, когда температура горения значительно больше температуры плавления инерта (рис. 3, *a*) и когда их значения близки, причем $\theta_f > \theta_l$ (рис. 3, *б*) и $\theta_f < \theta_l$ (рис. 3, *в*). Количественный смысл такого разделения будет ясен из дальнейшего изложения.

В первом случае температура в зоне распространения (для слабого торможения это максимальная температура) не опускается до температуры фазового перехода, который про-

ходит в режиме Стефана. Стабилизирующее действие плавления инерта возрастает с уменьшением разницы температур $\theta_f - \theta_l$, что проявляется в виде снижения частоты и амплитуды колебаний температуры и мгновенной скорости фронта.

Рассмотренная стабилизация автоколебательного горения, подобная описанной в [3], существенно менее эффективна по сравнению со случаями близких значений θ_f и θ_l , когда фазовый переход проходит в режиме химического превращения или когда $\theta_f = \theta_l$. Последнему случаю по классификации [4] отвечает элементарная модель второго рода — модель высокотемпературного плавления. Значение $\theta_f - \theta_l$, при котором происходит смена режимов, зависит от кинетической функции: оно заметно увеличивается с ростом степени торможения реакции конечным продуктом. При этом для любой кинетической функции существует интервал значений $\theta_f - \theta_l$, в котором фазовый переход проходит в режиме химического превращения. Стабилизирующее действие в режимах химического превращения и высокотемпературного плавления выражается в «отрезании» тех участков спектра колебаний температуры (а вместе с ней и скорости горения), которые больше (см. рис. 3, б) либо меньше (см. рис. 3, в) температуры фазового перехода.

Полученный результат — стабилизация горения легкоплавким инертном — прямо противоположен действию тугоплавкого инертного разбавителя, всегда приводящего к дестабилизации фронта. В рамках известного объяснения автоколебательного горения как рассогласованного процесса теплопередачи и тепловыделения от химической реакции [5] стабилизирующее действие фазового перехода сводится к дополнительному тепловыделению от кристаллизации во время прогрева (в период депрессии для случая $\theta_f > \theta_l$) или к теплопоглощению

при плавлении во время сгорания прогретого слоя (в период сгорания для случая $\theta_f < \theta_l$).

ВЫВОДЫ

Стабилизация горения легкоплавким инертном имеет значение для технологии получения веществ методами технологического горения, так как позволяет путем выбора сорта и количества инертной добавки смягчить условия синтеза. Следует отметить, что в качестве легкоплавкого инерта может выступать избыток реагента, поэтому изложенные представления можно распространить на горение нестехиометрических смесей.

Таким образом, фазовый переход легкоплавкого инерта в волне безгазового горения влияет на все исследованные нестационарные процессы: зажигание, выход на установившийся режим и автоколебательное горение. Решающее значение в проявлении фазового превращения имеет разница характерных температур, определяющих эти процессы, и температуры плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. Черногоровка: ИСМАН, 1998.
2. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Безгазовое горение с фазовыми превращениями // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236, № 5. С. 1133–1136.
3. Алдушин А. П., Вольперт В. А., Филипенко В. П. Влияние плавления реагентов на устойчивость горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 4. С. 35–41.
4. Мержанов А. Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1130–1133.
5. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черногоровка: ИСМАН, 1992.

*Поступила в редакцию 15/I 2001 г.,
в окончательном варианте — 24/IV 2001 г.*