

О ГОРЕНИИ ПОРИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗООБРАЗНОМ ОКИСЛИТЕЛЕ С ИНЕРТНОЙ ПРИМЕСЬЮ

Н. Н. Столярова, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин

(Ленинград)

В опытах [1] обнаружено, что незначительное балластирование газообразного окислителя инертной примесью приводит к заметному снижению скорости фильтрационного горения и в дальнейшем к срыву стационарного процесса (потуханию). Такое явление наблюдается при горении различных видов пористых реагентов [2] и связано с изменением соотношения между тепловыделением за счет химической реакции и конвективным теплоотводом. В связи с этим рассмотрим тепловой режим фильтрационного горения при наличии в окислителе инертного газа и определим условия, соответствующие стационарным и критическим режимам.

Примем, как и ранее [3], что пористое вещество перемещается навстречу стационарной волне горения со скоростью, равной скорости ее распространения, а давление смеси реагирующего и инертного газов поддерживается на некотором удалении $\pm \delta$ от волны постоянным и равным соответственно p_c и p_k , причем $p_0 \gg p_k$. Полагая пористый реагент и конечный продукт тугоплавкими, будем считать теплофизические и фильтрационные характеристики среды независимыми от состава, температуры и давления. Предполагая, что фильтрация газовой смеси происходит в соответствии с законом Дарси, представим систему уравнений, описывающую рассматриваемый процесс, в следующем виде:

$$\begin{aligned} d\rho u/dx &= -\beta W, & d\rho u c/dx - \bar{D} \cdot d_2 c/dx^2 &= -\beta W, \\ u_* d\rho_m/dx &= -W, & dp/dx - (u - u_*)/k_\phi &= 0, \\ p &= \rho RT/m\mu, & n \cdot dT/dx &= \lambda \cdot d^2 T/dx^2 + qW, \end{aligned} \quad (1)$$

где u — скорость газовой смеси; u_* — скорость распространения волны горения; ρ , ρ_m , ρ_n — соответственно плотность газовой смеси, пористого материала и продукта реакции; W — скорость реакции; β — стехиометрический коэффициент; q — тепловой эффект реакции; k_ϕ — коэффициент фильтрации; m — пористость; $n = \rho u c_v + \rho_m u_* c_m + \rho_n u_* c_n$; c_v — удельная теплоемкость газа (теплоемкости окислителя и инертной примеси полагаются одинаковыми); m и n — индексы, относящиеся соответственно к пористому реагенту и конечному продукту; μ — молекулярный вес; c — концентрация реагирующего газа; D — коэффициент диффузии; $\bar{D} = \rho D = \text{const}$.

Ограничиваясь в дальнейшем анализом режима полного выгорания пористого реагента, представим волну горения в виде узкой зоны химической реакции с прилегающим к ней областям диффузионной и тепловой релаксации, ширина которых много меньше характерной длины фильтрации (рис. 1). Такая модель отвечает активированным реакциям, скорость которых слабо зависит от толщины нарастающего на

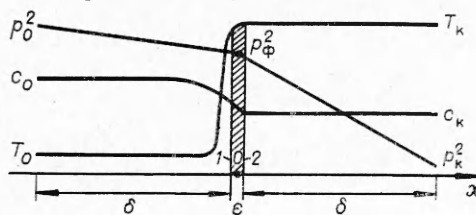


Рис. 1. Структура волны горения.

частицах слоя конденсированного продукта, распространяющихся в пористой среде с высокой проницаемостью, низкой теплопроводностью и слабой диффузионной способностью активного газа ($\delta_T/\delta \ll 1$, $\delta_D/\delta \ll 1$, $\delta_T \approx \lambda/c_m \rho_m u_*$ — ширина зоны прогрева, $\delta_D = D/u$ — диффузионная

длина, $W = k_0 c_0 \exp(-E/RT)$). Очевидно, что в данной модели изменением температуры, концентрации и давления в зоне горения можно пренебречь и считать, что процесс происходит при некоторых фиксированных значениях $T \approx T_R$, $c \approx c_R$, $p \approx p_\Phi$.

Интегрируя первое и второе уравнения системы (1), получим

$$\rho_0 u_0 - \rho_R u_R = W_{\text{эфф}}, \quad (2)$$

$$\rho_0 u_0 c_0 + q_1 - \rho_R u_R c_R = W_{\text{эфф}}, \quad (3)$$

где $W_{\text{эфф}} = \int_{-\varepsilon/2}^{+\varepsilon/2} W dx$ — эффективная скорость реакции; c_0 и c_R — соответственно начальное и конечное значения концентрации реагирующего газа; $q_1 = -\tilde{D} \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=-\varepsilon/2}$; ε — ширина зоны реакции.

Для определения связи между начальными и конечными значениями концентрации окислителя проинтегрируем уравнение диффузии в области перед зоной реакции

$$c = c_R + (c_0 - c_R) \cdot [1 - \exp(x/\delta_D)] / [1 - \exp(-\delta/\delta_D)]. \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет определить величину диффузионного потока

$$q_1 = \rho_0 u_0 \cdot (c_0 - c_R) / [1 - \exp(-\delta/\delta_D)]. \quad (5)$$

Учитывая, что $\delta_D/\delta \ll 1$, выражение (5) можно представить в виде

$$q_1 \approx \rho_0 u_0 (c_0 - c_R). \quad (6)$$

Используем полученные соотношения для определения зависимости коэффициента полноты выгорания газообразного окислителя $\varphi = 1 - \rho_R u_R c_R / (\rho_0 u_0 c_0 + q_1)$ от температуры, концентрации. С этой целью из уравнений (2) и (3) найдем величину концентрации окислителя в зоне горения

$$c_R = 1 - q_1 / (\rho_0 u_0 - \rho_R u_R). \quad (7)$$

Подстановка соотношений (6) и (7) в выражение для коэффициента полноты выгорания приводит к уравнению

$$\varphi = 1/c_0 \cdot (1 - \rho_R u_R / \rho_0 u_0). \quad (8)$$

Для определения зависимости $\varphi(T_R, c_0)$ используем уравнение фильтрации. Учитывая, что вне зоны горения скорость реакции практически равна нулю ($(\rho u)_{0,R} = \text{const}$), получим из четвертого и пятого уравнений системы (1) следующее соотношение, связывающее величины фильтрационных потоков с соответствующими градиентами давления,¹

$$\rho_i u_i = -m_i k_\Phi / RT_i \cdot (dp^2/dx)_i, \quad (9)$$

где $(\frac{dp^2}{dx})_1 = \frac{p_\Phi^2 - p_0^2}{\delta}$; $(\frac{dp^2}{dx})_2 \approx -\frac{p_\Phi^2}{\delta}$.

Из соотношений (8) и (9) следует

$$\varphi = \frac{1}{c_0} \left[1 - \frac{\Theta_0}{\Theta_R} \frac{p_\Phi^2}{p_0^2 - p_\Phi^2} \right], \quad (10)$$

где $\Theta_{0,R} = RT_{0,R}/E$. Положив $W = k_0 \rho_2 c_R \exp(-1/\Theta_R)$, используем (9) и (10) для преобразования уравнения (3). В результате получим соотношение для определения коэффициента полноты выгорания газообразного окислителя

¹ Соотношение (9) справедливо в том случае, когда в начальном состоянии отношение плотностей окислителя и твердого реагента существенно меньше единицы ($\rho_0/\rho_{m0} \ll 1$).

$$\varphi_I = (1 - \varphi_{II}) \sqrt{\frac{\frac{\theta_0}{\theta_{кр}} + 1 - c_0 \varphi_I}{1 - c_0 \varphi_I}} \tau \exp\left(-\frac{1}{\theta_{кр}}\right), \quad (11)$$

где $\tau = 2k_c \delta / k_\phi \rho_0$.

Выражение для коэффициента полноты выгорания можно получить и другим путем. Проинтегрируем уравнение энергии, исключив предварительно с помощью первого уравнения системы (1) выражение для скорости реакции. В предположении о равенстве теплоемкости компонентов ($c_v = c_m = c_n = \bar{c}$) получим

$$\varphi_{II} = \beta / c_0 \cdot (\Theta_{кр} - \Theta_0) / (\vartheta - \Theta_{кр} + \Theta_0), \quad (12)$$

где $\vartheta = qR / \bar{c}E$. Значения коэффициента φ , определяемые (11) и (12), пропорциональны соответственно количеству тепла, выделяющегося при реакции и отводимого из зоны горения путем конвекции. При этом равенство $\varphi_I = \varphi_{II}$ отвечает стационарному, а равенства $\varphi_I = \varphi_{II}$ и $d\varphi_I/d\Theta_{кр} = d\varphi_{II}/d\Theta_{кр}$ — критическим состояниям системы.

На рис. 2 для ряда значений параметров показан ход кривых $\varphi_I(\Theta_{кр})$ и $\varphi_{II}(\Theta_{кр})$. Кривые $\varphi_I(\Theta_{кр})$ имеют характерную S-образную форму, а $\varphi_{II}(\Theta_{кр})$ — близки к линейным. Существенно, что при изменении концентрации активного газа скорость смещения кривых φ_I и φ_{II} различна. Вследствие этого при определенном значении c_0 кривые тепловыделения и теплоотвода теряют общую точку на верхнем высокотемпературном уровне, что соответствует потуханию из-за переохлаждения зоны горения инертной примесью. Критические значения полноты выгорания окислителя и температуры горения связаны при этом следующим соотношением:

$$\frac{\varphi_{кр}(\beta + c_0 \varphi_{кр})}{\beta(\Theta_{кр} - \Theta_0)} = \frac{1 - \frac{\Theta_0}{2(\Theta_0/\Theta_{кр} + 1 - c_0 \varphi_{кр})}}{\Theta_{кр}^2 \left[\frac{1}{\sigma_{кр}(1 - \varphi_{кр})} - \frac{c_0 \Theta_0}{2\Theta_{кр}(1 - c_0 \varphi_{кр}) \left(\frac{\Theta_0}{\Theta_{кр}} + 1 - c_0 \varphi_{кр} \right)} \right]}. \quad (13)$$

Характер зависимости $\varphi_{кр}(\Theta_{кр}, c_0)$ при различных значениях концентрации окислителя показан на рис. 3. Кривые $\varphi_{кр}(\Theta_{кр}, c_0)$ имеют две ветви — восходящую при $\Theta_{кр} \simeq \Theta_0$, соответствующую воспламенению, и ниспадающую, соответствующую потуханию. Из графика видно, что

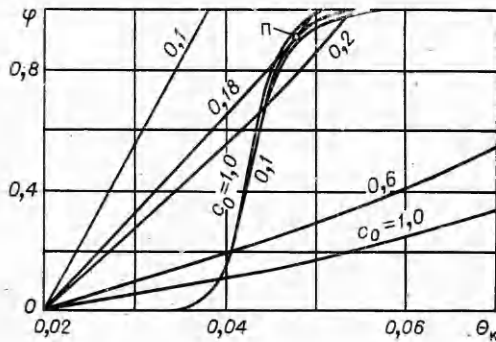


Рис. 2. Характерный вид кривых $\varphi_I(\Theta_{кр}, c_0)$ и $\varphi_{II}(\Theta_{кр}, c_0)$ при $\vartheta = 0,2$, $\Theta_0 = 0,02$, $\tau = 10^{10}$.

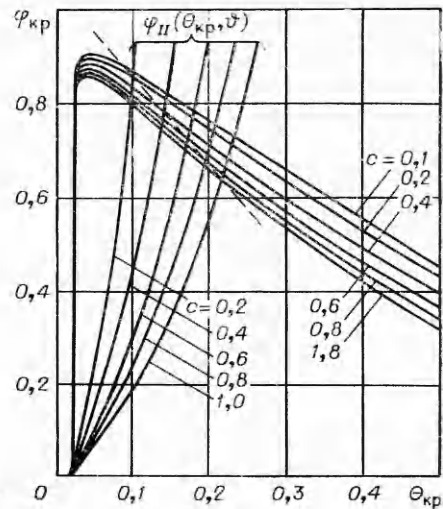


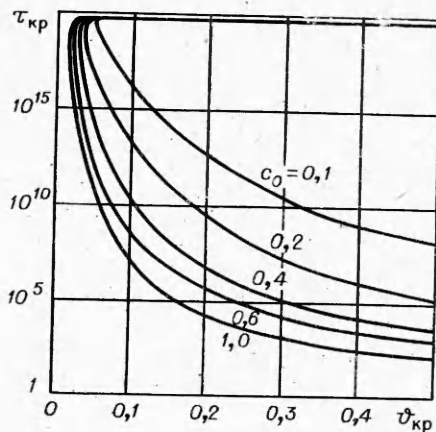
Рис. 3. Зависимость $\varphi_{кр}(\Theta_{кр}, c_0)$ и кривые теплоотвода $\varphi_{II}(\Theta_{кр}, c_0)$ при $\Theta_0 = 0,02$, $\vartheta = 0,5$.

Рис. 4. Зависимость параметра $\tau_{кр}$ от калорийности $\vartheta_{кр}$ при $\Theta_0 = 0,02$.

при потухании критические параметры существенно зависят от концентрации окислителя.

При некотором заданном значении калорийности системы зависимость критической полноты выгорания и температуры от концентрации c_0 определяется пересечением семейства кривых $\varphi_{кр}(\Theta_{кр}, c_0)$ с кривыми $\varphi_{II}(\Theta_{кр}, c_0)$. Из графика видно, что увеличение концентрации окислителя приводит к уменьшению критической полноты выгорания и росту критического значения температуры (штриховая линия на рис. 3).

При этом следует иметь в виду, что с изменением c_0 меняется также и критическое значение параметра τ . Его величина может быть найдена как функция от c_0 и $\vartheta_{кр}$ из совместного решения системы уравнений (11) — (13) и графически представлена на рис. 4. Зависимость $\tau_{кр}(\vartheta_{кр}, c_0)$ имеет две ветви, отвечающие воспламенению ($\tau_{кр} \cong 10^{20}$) и потуханию (семейство нижних кривых). При уменьшении калорийности системы значения параметра $\tau_{кр}$, отвечающие воспламенению и потуханию, сближаются. Величины $\vartheta_{кр}$, отвечающие равенству обеих величин $\tau_{кр}$, являются предельными и разграничивают области существования бескризисного и критического режимов горения. Увеличение концентрации реагирующего газа приводит к сужению области бескризисного горения.



Поступила в редакцию
19/VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Филоненко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3.
2. С. К. Долуханян, М. Д. Персеян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3.
3. А. Д. Лебедев, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин. ФГВ, 1977, 13, 4.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. М. Маслов, А. С. Неганов, И. П. Боровинская,
А. Г. Мержанов

(Черноголовка)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1—3] представляет собой экзотермическое взаимодействие химических элементов (обычно металлов и неметаллов), протекающее в режиме горе-