

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ю. Артюх, П. Г. Ицкова, А. Т. Лукьянов.— В кн.: Теплообмен-IV. Материалы VI Всес. конф. по тепло- и массообмену. Т. 3. Минск, 1980.
2. Д. Джозеф. Устойчивость движений жидкости. М.: Мир, 1981.
3. Л. Ю. Артюх, П. Г. Ицкова, А. Т. Лукьянов. Математическое моделирование задач теории горения. Алма-Ата: Наука, 1981.
4. С. А. Бостанджиян, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1965, 163, 1.
5. E. A. Kearsley. Trans. Soc. Philol., 1962, 6.
6. С. А. Каганов. ПМТФ. 1962, 3.
7. А. Г. Мержанов, А. П. Посецельский, А. М. Столин и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1.
8. А. М. Ляпунов. Общая задача устойчивости движения. М.: Гостехиздат, 1950.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ ДЛЯ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

В. А. Струнин, Г. Б. Манелис

(Черноголовка)

Для многокомпонентных систем, к которым, в частности, принадлежат смесевые твердые топлива, характерно протекание во фронте горения одновременно развивающихся химических процессов, например, термического разложения и испарения окислителя и деструкции горючего, или зависящих друг от друга конкурирующих реакций, к которым можно отнести окисление разного типа горючих компонентов одним и тем же окислителем, каталитические и некаталитические реакции и т. д. Примечательным для подобных систем является зависимость температуры во фронте не только от тепловых эффектов, но и от соотношения между константами скоростей реакций, которая выражается трансцендентным уравнением [1—5]. В последнее время интерес к такого рода реакциям в горении вызван обнаружением неединственности решения в определенной области параметров и специфичных видов неустойчивости [4, 5].

В настоящей работе проводится анализ изменения характеристик горения (скорость, температура, коэффициент давления, температурный коэффициент, коэффициент катализа) в зависимости от изменения исходных условий и параметров конкурирующих реакций, что важно для практики регулирования характеристик горения. Рассматривается наиболее простой случай реакций нулевого порядка, протекающих в конденсированной среде с постоянными теплофизическими свойствами.

Приближенное выражение для скорости горения имеет вид

$$u^2 = \frac{2\lambda}{c^2 \rho^2 (T_r - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_r} (Q_1 W_1 + Q_2 W_2) dT.$$

Температуру во фронте можно получить следующим простым способом. Поскольку

$$u \frac{d\eta_1}{dx} + W_1 = 0, \quad u \frac{d\eta_2}{dx} + W_2 = 0,$$

где $\eta_1 + \eta_2 = \eta$, то

$$u \frac{d(\eta_1 + \eta_2)}{dx} + W_1 + W_2 = 0,$$

$$\frac{d\eta_1}{d\eta} = \frac{W_1}{W_1 + W_2}, \quad \frac{d\eta_2}{d\eta} = \frac{W_2}{W_1 + W_2},$$

$$\eta_{1п} \approx \frac{W_1(T_r)}{W_1(T_r) + W_2(T_r)} \eta_{п}, \quad \eta_{2п} \approx \frac{W_2(T_r)}{W_1(T_r) + W_2(T_r)} \eta_{п}.$$

Отсюда

$$T_r = T_0 + \frac{Q_1}{c} \eta_{1п} + \frac{Q_2}{c} \eta_{2п} \approx T_0 + \frac{Q_1 W_1(T_r) + Q_2 W_2(T_r)}{c [W_1(T_r) + W_2(T_r)]}.$$

Обозначения: u — скорость горения; T_r — температура во фронте горения; η — глубина превращения; $\eta_{п}$ — суммарная конечная глубина превращения во фронте; $\eta_{1п}$ и $\eta_{2п}$ — конечная глубина превращения в первой и во второй реакциях соответственно; Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты; W_1 , W_2 — скорости реакций; λ , c , ρ — теплофизические константы; T_0 — начальная температура.

Величина $\eta_{п}$ может равняться единице (полное превращение) или быть меньше (неполное превращение, обусловленное, например, сублимацией или испарением исходных веществ). Рассмотрим последовательно оба эти случая.

Полное превращение. Предположим, что первая реакция описывается простым аррениусовским законом

$$W_2 = g k_{02} (-E_2/RT_r) = g k_2.$$

а скорость второй, помимо этого, пропорциональна некоторому кинетическому фактору g , который может означать или внешнее давление p , или концентрацию катализатора n , или удельную поверхность реагирования s и т. д.:

$$W_2 = g k_{02} (-E_2/RT_r) = g k_2.$$

Проанализируем, какое влияние оказывают кинетический (g) и тепловой (Q_2) факторы на характеристики горения:

$$u^2 = \frac{2\lambda RT_r^2}{c^2 \rho^2 E (T_r - T_0)^2} (Q_1 k_{01} e^{-E_1/RT_r} + Q_2 g k_{02} e^{-E_2/RT_r}), \quad (1)$$

$$T_r = \frac{Q_1 k_{01} e^{-E_1/RT_r} + Q_2 g k_{02} e^{-E_2/RT_r}}{c (k_{01} e^{-E_1/RT_r} + g k_{02} e^{-E_2/RT_r})}, \quad (2)$$

где k_{01} , E_1 , k_{02} , E_2 — кинетические параметры реакций; E — средняя энергия активации.

Коэффициент давления ν (для $g = p$)

$$\nu = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p} = \frac{Q_2 k_2}{2(Q_1 k_1 + Q_2 k_2)} + \frac{k_1 k_2 (Q_2 - Q_1)}{F (k_1 + k_2)^2 c} \left[\frac{Q_1 k_1 E_1 + Q_2 k_2 E_2}{2(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) RT_r^2} - \frac{T_0}{T_r (T_r - T_0)} \right], \quad (3)$$

В случае, когда $g = n$ или $g = s$, соответствующие коэффициенты, характеризующие степень зависимости скорости горения от концентрации катализатора или дисперсности, выражаются формулами, аналогичными (3).

Температурный коэффициент

$$\beta_0 = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0} = \frac{1}{T_r - T_0} + \frac{1}{F} \left[\frac{Q_1 k_1 E_1 + Q_2 k_2 E_2}{2(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) RT_r^2} - \frac{T_0}{T_r (T_r - T_0)} \right], \quad (4)$$

где

$$F = 1 + \frac{k_1 k_2 (Q_2 - Q_1) (E_1 - E_2)}{(k_1 + k_2)^2 c RT_r^2}.$$

Из формул (1)–(4) следует, что чувствительность скорости горения к изменению давления и начальной температуры определяется в основном тепловым и кинетическим вкладом каждой из реакций (Q, k) и разницей между тепловыми эффектами ($Q_2 - Q_1$) и энергиями активации обеих реакций ($E_1 - E_2$).

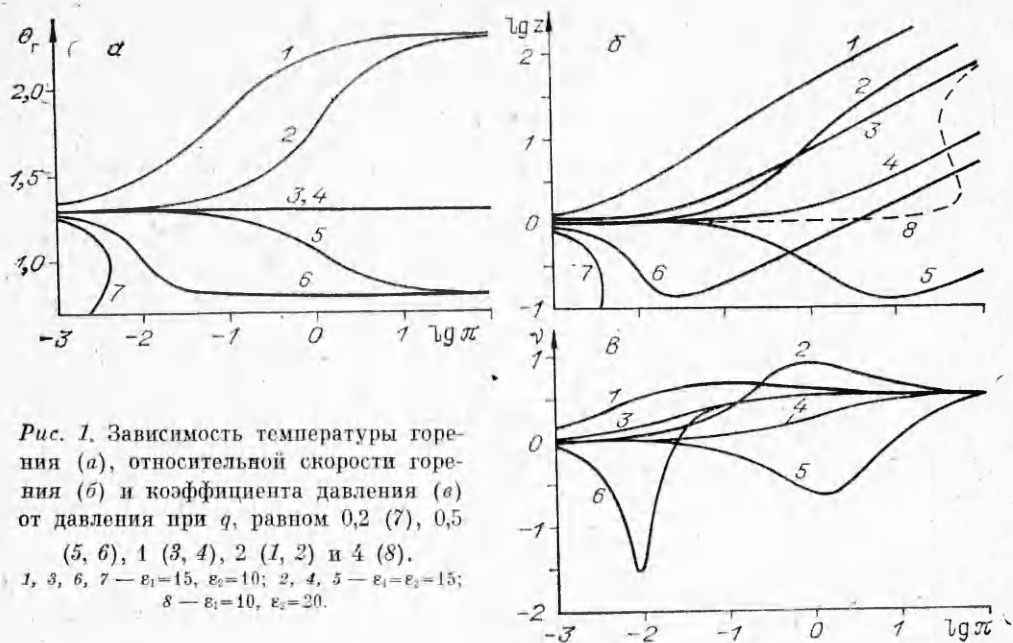


Рис. 1. Зависимость температуры горения (а), относительной скорости горения (б) и коэффициента давления (в) от давления при q , равном 0,2 (7), 0,5 (5, 6), 1 (3, 4), 2 (1, 2) и 4 (8).
1, 3, 6, 7 — $\varepsilon_1=15$, $\varepsilon_2=10$; 2, 4, 5 — $\varepsilon_1=\varepsilon_2=15$;
8 — $\varepsilon_1=10$, $\varepsilon_2=20$.

Зависимость T_r от p и T_0 имеет следующий вид:

$$\frac{p \partial T_r}{\partial p} = \frac{k_1 k_2 (Q_2 - Q_1)}{F (k_1 + k_2)^2 c}, \quad \frac{\partial T_r}{\partial T_0} = \frac{1}{F},$$

а в безразмерном виде

$$\Theta_r = \Theta_0 + (1 + q\varphi)/(1 + \varphi),$$

$$\omega = \frac{\Theta_r (1 + q\varphi)^{1/2} e^{-\varepsilon_1/2\Theta_r}}{\Theta_r - \Theta_0},$$

$$\nu = \frac{q\varphi}{2(1 + q\varphi)} + \frac{\varphi(q-1)}{F(1 + \varphi)^2} \left[\frac{\varepsilon_1 + q\varphi\varepsilon_2}{2(1 + q\varphi)\Theta_r^2} - \frac{\Theta_r}{\Theta_r(\Theta_r - \Theta_0)} \right], \quad (5)$$

$$\beta = \frac{1}{\Theta_r - \Theta_0} + \frac{1}{F} \left[\frac{\varepsilon_1 + q\varphi\varepsilon_2}{2(1 + q\varphi)\Theta_r^2} - \frac{\Theta_r}{\Theta_r(\Theta_r - \Theta_0)} \right], \quad (6)$$

где $F = 1 + \frac{\varphi(q-1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(1 + \varphi)^2 \Theta_r^2}$; $\varphi = \pi \varphi_0 e^{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\Theta_r}}$. Обозначения: $\Theta_r = cT_r/Q_1$, $\Theta_0 = cT_0/Q_1$, $q = Q_2/Q_1$, $\varphi_0 = k_{02}p_0/k_{01}$, $\pi = p/p_0$, $\varepsilon = Ec/RQ_1$, $\omega^2 = u^2 c^2 \rho^2 E / 2\lambda R Q_1 k_{01}$, $z = \omega/\omega_0$, $\omega_0 = \omega(\varphi_0 = 0)$.

На рис. 1—3 показано изменение характеристик горения в зависимости от давления, рассчитанных при следующих значениях параметров: $\varepsilon_1 = 10, 15$, $\varepsilon_2 = 10, 15, 20$, $q = 0,2 \div 4$, $\Theta_0 = 0,3$, $\varphi_0 = 1$.

Температура горения в зависимости от относительного теплового эффекта второй реакции q остается постоянной ($q = 1$), падает ($q < 1$), растет ($q > 1$), а при неравенстве ε_1 и ε_2 и некоторых q имеет неединственные значения, отвечающие неустойчивым режимам горения в определенной области давления. Переход к таким режимам происходит, когда $F \rightarrow 0$ и соответственно ν и $\beta \rightarrow \infty$ (формулы (5) и (6)). Это выполняется при следующих соотношениях:

$$\frac{(1 + \varphi_*)^2 \Theta_{r*}}{\varphi_*} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 - q),$$

$$\Theta_{r*} = \Theta_0 + \frac{1 + \varphi_*}{1 + \varphi_*},$$

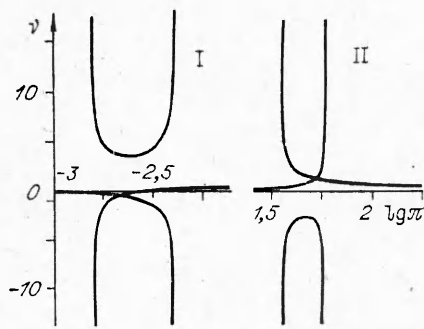


Рис. 2. Зависимость коэффициента давления от давления в неустойчивом режиме. I — $q=0,2$ ($\varepsilon_1=15$, $\varepsilon_2=10$); II — $q=4$ ($\varepsilon_1=10$, $\varepsilon_2=20$).

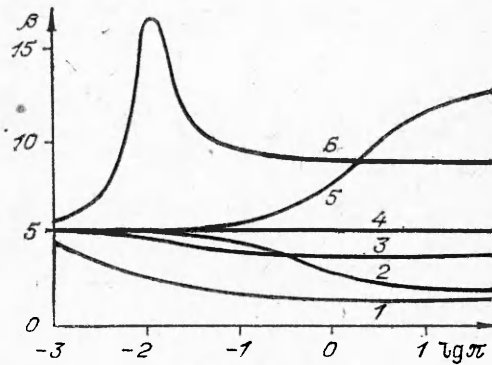


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента скорости горения от давления (обозначения см. рис. 1).

$$\varphi_* = \pi_* \varphi_0 \exp[-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\Theta_{r*}].$$

Отсюда имеем

$$\varphi_* = \frac{[(1-q)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - 2(1 + \Theta_0)(\Theta_0 + q)] \pm \sqrt{(1-q)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)[(1-q)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - 4(1 + \Theta_0)(\Theta_0 + q)]}}{2(\Theta_0 + q)^2}$$

где Θ_{r*} , φ_* , π_* — значения параметров в критических точках, ограничивающих область неединственности.

Критические значения q , выше или ниже которых возможны неустойчивые режимы, находятся путем приравнивания нулю подкоренного выражения, откуда получается соотношение, идентичное с полученным в [5]:

$$q_{кр} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + 4\Theta_0(1 + \Theta_0)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - 4(1 + \Theta_0)}.$$

Например, для $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -5$, $\Theta_0 = 0,3$, $q_{кр} \leq 0,337$, для $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 10$, $\Theta_0 = 0,3$, $q_{кр} \geq 2,41$.

На рис. 1, б, в приведены зависимости от давления относительной скорости горения t и коэффициента давления ν . При равенстве тепловых эффектов обеих реакций ($q=1$) происходит монотонный рост скорости и увеличение ν от нуля (первая реакция не зависит от давления) до 0,5 (вторая реакция первого порядка по давлению). В случае $q > 1$ скорость, также растет, а величина ν проходит через максимум, значение которого тем сильнее превышает 0,5, чем меньше $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ (кривые 1, 2 на рис. 1, в). В случае $q < 1$ кривые могут иметь минимум, который для ν тем глубже, чем больше $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ (линии 5, 6 на рис. 1, в). Подобный вид зависимости характеристик горения от давления обусловлен конкуренцией двух факторов: теплового (q, Θ_r) и кинетического ($W_2 \sim \pi$), которые могут действовать в одном или в противоположных направлениях.

Зависимости $z(\pi)$ и $\nu(\pi)$ в неустойчивых режимах показаны кривыми 7, 8 на рис. 1, б и на рис. 2. Одному и тому же давлению здесь могут соответствовать три различных значения z и ν .

Температурный коэффициент скорости горения β (см. рис. 3) для $q=1$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ остается постоянным, для $q=1$ и $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ уменьшается с давлением (см. рис. 3, 3), для $q > 1$ падает (линии 1, 2, 6), для $q < 1$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ растет (кривая 5) и для $q < 1$ и $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ проходит через максимум (линия 6), что также отражает наложение теплового (q, Θ_r) и кинетического (ε) факторов.

Характеристики горения в зависимости от q при $\pi = \text{const}$ могут меняться подобным же образом. Например, из рис. 4 следует, что в случае $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ вначале происходит рост ν , более сильный при малых q , при этом в области $q < 1$ ν может принимать отрицательные значения.

Далее достигается максимум ν , величина которого тем больше превышает 0,5, чем меньше π . Затем происходит медленное уменьшение ν с ростом q . В случае $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ могут реализоваться минимумы на кривых $\nu(q)$ (линии 1, 5 на рис. 4) или неустойчивые режимы.

Неполное превращение. Неполнота превращения при горении конденсированных систем может быть вызвана процессами диспергирования или испарения (сублимации) исходных веществ [3]. В случае испарения

$$\eta_{\pi} = 1 - \eta_c, \quad \eta_c = p_0' p \cdot e^{-L/RT_{\pi}},$$

где η_c — глубина испарения; p_0, L — параметры испарения; T_{π} — температура поверхности горения.

Характеристики горения в безразмерном виде

$$\begin{aligned} \Theta_{\pi} &= \Theta_0 + \frac{(1 + q\varphi)(1 - \eta_c)}{1 + \varphi}, \quad \eta_c = \frac{1}{\pi} e^{-\frac{\kappa}{\Theta_{\pi}}}, \\ \omega &= \frac{\Theta_{\pi}(1 + q\varphi)^{1/2}}{\Theta_{\pi} - \Theta_0} e^{-\frac{\varepsilon_1}{2\Theta_{\pi}}}, \\ \nu &= \frac{q\varphi}{2(1 + q\varphi)} + \frac{1}{F} \left[\frac{\varepsilon_1 + q\varphi\varepsilon_2}{2(1 + q\varphi)\Theta_{\pi}^2} - \frac{\Theta_0}{\Theta_{\pi}(\Theta_{\pi} - \Theta_0)} \right] \left[\frac{\varphi(q-1)(1 - \eta_c)}{(1 + \varphi)^2} + \frac{(\Theta_{\pi} - \Theta_0)\eta_c}{1 - \eta_c} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{\Theta_{\pi} - \Theta_0} + \frac{1}{F} \left[\frac{\varepsilon_1 + q\varphi\varepsilon_2}{2(1 + q\varphi)\Theta_{\pi}^2} - \frac{\Theta_0}{\Theta_{\pi}(\Theta_{\pi} - \Theta_0)} \right], \\ \psi &= \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln \pi} = \frac{q\varphi}{2(1 + q\varphi)} + \frac{1}{F} \left[\frac{\varepsilon_1 + q\varphi\varepsilon_2}{2(1 + q\varphi)\Theta_{\pi}^2} - \frac{\Theta_0}{\Theta_{\pi}(\Theta_{\pi} - \Theta_0)} \right] \frac{\varphi(q-1)(1 - \eta_c)}{(1 + \varphi)^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$F = 1 + \frac{(\Theta_{\pi} - \Theta_0)\eta_c\kappa}{(1 - \eta_c)\Theta_{\pi}^2} + \frac{\varphi(q-1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 - \eta_c)}{(1 + \varphi)^2\Theta_{\pi}^2}.$$

Закономерности изменения характеристик горения в качественном отношении в основном остаются такими же, как и при полном реагировании. Отличия заключаются в дополнительном влиянии испарения, оказывающего регулирующее действие на характеристики горения [3]. Чувствительность скорости горения к изменению давления и, например, к концентрации катализатора в отличие от первого случая выражается различными формулами (7) и (8). Появление минимума на кривых $\nu(n)$ и переход к неустойчивым режимам происходит при меньших значениях q . Зависимость ν от π при различных значениях предэкспонента в константе скорости второй реакции φ_0 показана на рис. 5. В случае $\varphi_0 = 0$ зависимость определяется только испарением: ν уменьшается с увеличением π . По мере роста φ_0 на кривых $\nu(\pi)$ появляются экстремумы: минимум (кривая 4), минимум и максимум (2, 3), максимум (1).

Таким образом, даже в наиболее простом случае двух конкурирующих реакций, одна из которых не зависит от давления, а другая пропорциональна ему, характеристики горения изменяются сложным образом в зависимости от исходных условий и параметров. Очевидно, что протекание большего числа реакций с различной степенью зависимости скорости их от давления, а также наличие испарения еще больше осложняют закономерности горения.

Общие принципы регулирования характеристик горения подобных систем основаны на учете как кинетических (k_0, E, g), так и термодинамических параметров (Q). Например, увеличение доли более экзотермич-

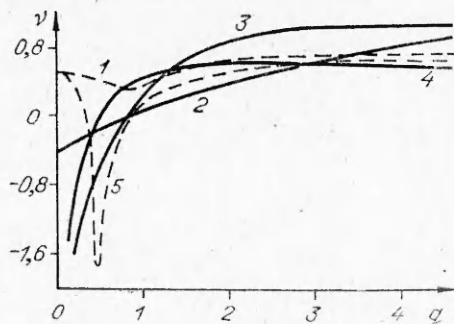


Рис. 4. Зависимость коэффициента давления от теплового эффекта второй реакции при различных давлениях и при π , равном 0,1 (1, 2), 1 (3), 10 (4) и 0,01 (5).

1, 5 — $\varepsilon_1 = 15$, $\varepsilon_2 = 10$; 2—4 — $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 15$.

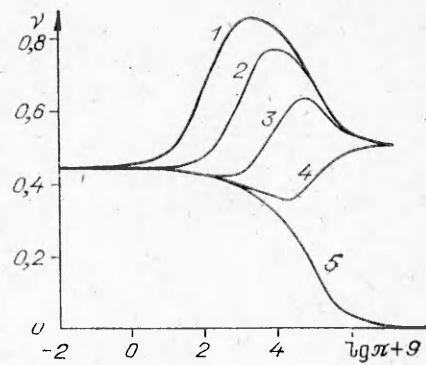


Рис. 5. Зависимость коэффициента давления от давления при различных значениях предэкспоненты константы скорости второй реакции в случае неполного реагирования, обусловленного испарением ($q = 1$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 15$, $\kappa = 15$).

φ_0 : 1 — 10^7 , 2 — 10^6 , 3 — 10^5 , 4 — 10^4 , 5 — 0.

ной реакции позволяет увеличить T_r и уменьшить β_0 , однако если зависимость этой реакции от давления более сильная, то ν растет и в определенном интервале давления становится больше, чем сумма коэффициентов ν , соответствующих отдельным реакциям. Усиление доли такой реакции, но имеющей меньшую теплоту, ведет сначала к уменьшению u и ν при относительно низких давлениях и увеличению этих характеристик при более высоких давлениях, при этом β_0 возрастает. Следует иметь в виду, что вблизи неустойчивой области зависимость ν и β_0 от p становится очень сильной.

В случае горения смесевых систем на основе перхлората аммония конкурирующими реакциями являются окисление хлорной кислотой или продуктами ее распада аммиака, горючесвязующих, пластификаторов, металлов. Воздействие на скорость этих реакций осуществляется с помощью катализаторов, изменения удельной поверхности частиц окислителя, введения активных групп в органические компоненты, экзотермических или эндотермических добавок и других факторов. Это приводит, как правило, к сложной зависимости экспериментальных характеристик горения от давления и начальной температуры, в частности к появлению экстремумов в зависимостях $u(p)$, $\nu(p)$ и $\beta_0(p)$ [3, 6], которые качественно подтверждают некоторые из полученных в настоящей работе результатов.

Основной вывод работы можно сформулировать как установление совокупной роли тепловых и кинетических факторов для характеристик в случае конкурирующих реакций, наложение которых приводит к возникновению ряда характерных и нетривиальных зависимостей.

Поступила в редакцию 16/VI 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, В. А. Струнин. Механизм горения смесевых твердых топлив. Препринт. Черногловка, 1975.
2. G. B. Manelis, V. A. Strunin. Proc. 11-th Int. Symp. on Space Techn. and Sci. Tokyo, 1975.
3. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1979, 15, 5, 24.
4. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.
5. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. Устойчивость стационарных волн горения с параллельными реакциями. Препринт. Черногловка, 1980.
6. Н. Н. Бахмаи, Ф. А. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.