

А. П. АЛДУШИН, А. Г. МЕРЖАНОВ, Б. П. ХАЙКИН

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ТУГОПЛАВКИМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 X 1971)

В последнее время было показано, что процесс горения можно использовать для синтеза многих неорганических соединений (¹). Проведенные в связи с этим исследования не только установили перспективность данного направления для синтеза, но и выявили многие особенности процесса горения, которые нельзя объяснить на основе существующих представлений о распространении фронта экзотермической реакции в конденсированном веществе (²⁻⁴).

Специфика систем, используемых для целей синтеза, состоит в том, что во многих случаях продукты реакции, а также и некоторые из исходных компонентов — тугоплавкие соединения, не плавящиеся и не газифицирующиеся при температурах, достигаемых в волне горения. В общем случае эти системы являются гетерогенными как в химическом, так и в тепловом отношении (имеется в виду распределение температуры по частицам, из которых спрессован образец). Уменьшая размер частиц, можно добиться того, что в тепловом отношении система станет достаточно однородной (тепловая гомогенизация). Однако химическая гетерогенность при этом сохранится, поскольку, независимо от размера частиц, взаимодействие компонентов осуществляется через нарастающий в процессе реакции твердый слой продуктов (достаточно полное смешение компонентов в зоне реакции, как это имеет место при малых размерах частиц в случае горения смесевых порохов (⁵), здесь невозможно). По мере увеличения толщины слоя продуктов δ скорость реакции уменьшается, причем зависимость скорости от δ может быть самой различной, в том числе и очень сильной (⁶⁻⁸).

В настоящей работе исследуются особенности процесса послынного горения, которые могут возникнуть вследствие торможения реакции нарастающим слоем продуктов, на примере так называемого логарифмического закона:

$$W = k_0 \exp(-E/RT) \exp(-\sigma\delta). \quad (1)$$

Здесь W — скорость реакции, T — температура, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации, σ — кинетический параметр, характеризующий торможение реакции по мере увеличения δ .

В рассматриваемой системе скорость тепловыделения в единице объема зависит от внутренней структуры образца (от размера исходных частиц, их формы и т. п.). Для простоты будем предполагать, что образец спрессован из частиц двух сортов, способных к химическому взаимодействию. Размер частиц одного сорта считаем малым по сравнению с размером частиц другого, причем последние полагаем плоскими с толщиной l . Для того чтобы можно было пренебречь распределением температуры по отдельным частицам (т. е. чтобы система была гомогенной в тепловом отношении), далее будем предполагать, что $l \ll a/u$ (a — температуропроводность, u — скорость горения). В этих предположениях скорость тепловыделения можно представить в виде*:

$$\begin{aligned} \Phi(T, \eta) &= Qk \exp(-E/RT) \exp(-m\eta), \quad (\eta < 1); \\ \Phi(T, \eta) &= 0, \quad (\eta = 1), \end{aligned} \quad (2)$$

* В случае, когда скорость реакции не зависит от толщины слоя продуктов δ , функция тепловыделения (2) соответствует реакции нулевого порядка.

где Q — тепловой эффект реакции, $k = k_0 s$, s — поверхность контакта частиц в единице объема, $\eta = \delta / l$ — глубина превращения (изменение плотности не учитываем); $m = \sigma l$ — параметр, определяющий, насколько сильно скорость тепловыделения зависит от глубины превращения.

Систему уравнений, описывающую стационарное распространение фронта горения, запишем в следующем безразмерном виде:

$$\begin{aligned} -d^2\theta / d\xi^2 + \omega d\theta / d\xi &= \varphi(\theta, z); \quad \omega dz / d\xi = \varphi(\theta, z); \\ \varphi(\theta, z) &= \exp[\theta / (1 + \beta\theta) + (1 - z)] \quad (\theta < \theta_r); \quad \varphi(\theta, z) = 0, \\ & \quad (\theta = \theta_r); \\ \xi \rightarrow -\infty: \theta &= -\theta_n, z = 0; \quad \xi \rightarrow \infty: \theta = \theta_r, z = \theta_n + \theta_r, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\xi = x / x_*$, $\omega = ux_* / a$, $x_* = [(a / mk) \exp(E / RT_* + 1)]^{1/2}$, $\beta = RT_* / E$, $\theta = E(T - T_*) / RT_*$, $z = m\eta$, $\theta_n = E(T_* - T_n) / RT_*$, $\theta_r = -\theta_n + m$, T_n — начальная температура образца. В качестве масштабной температуры в (3) выбрана величина $T_* = (QE / Rcm)^{1/2}$. При таком выборе T_* в

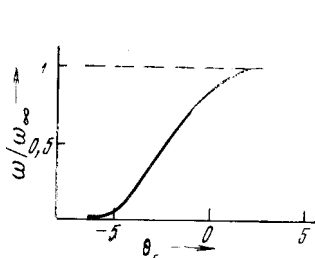


Рис. 1

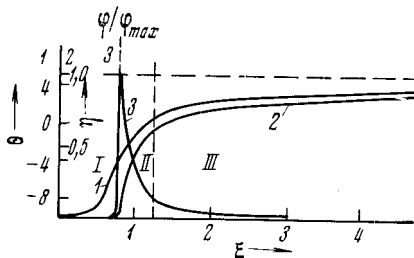


Рис. 2

уравнениях остается лишь один независимый параметр β . T_* имеет смысл температуры, при которой в условиях адиабатического протекания реакции достигается максимум $\Phi(T, \eta)$.

Если величина параметра m невелика ($m \sim 1$), то T_* больше, чем температура горения $T_r = T_n + Q / c$ ($E / R \gg Q / c \gg T_n$) и $\theta_r < 0$. Если же скорость тепловыделения сильно зависит от глубины превращения ($m \gg 1$), то T_* может оказаться меньше, чем T_r ($\theta_r > 0$). Для непосредственной оценки удобно ввести параметр

$$\alpha = \theta_n / (\theta_n + \theta_r) \approx (cE / mRQ)^{1/2}. \quad (4)$$

Если $\alpha < 1$, то $T_r > T_*$. Для $\alpha \gg 1$ величина T_* превышает T_r на много температурных интервалов RT_*^2 / E .

Задача решалась численно на ЭВМ. На рис. 1 показана зависимость безразмерной скорости горения от температуры горения θ_r ($\theta_n = 10$, $\beta = 0,098$). При варьировании параметров θ_n и β вид зависимости $\omega(\theta_r)$ сохраняется. В области больших отрицательных θ_r ($\alpha \gg 1$) скорость горения зависит экспоненциально от температуры горения в соответствии с известными представлениями теории горения⁽⁹⁾ (в этой области безразмерная скорость горения очень мала, что связано с неудобным для данного предельного случая выбором масштабной температуры T_*). В противоположном предельном случае $\theta_r > 0$ ($\alpha < 1$) зависимость $\omega(\theta_r)$ очень слабая и быстро насыщается с ростом величины θ_r , т. е. скорость горения перестает зависеть от температуры горения (значение ω при $\theta_r \rightarrow \infty$ обозначено через ω_∞ ; приближенные оценки и численные расчеты показывают, что $\omega_\infty \approx \exp(1 - \theta_n / 2)$). В дальнейшем будем рассматривать только этот предельный случай, который соответствует сильной зависимости скорости тепловыделения от глубины превращения ($\theta_r > 0$).

На рис. 2 показана структура фронта горения (кривая 1 — θ , 2 — η , 3 — $\varphi(\theta, z) / \varphi_{\max}$; $\theta_n = 10$, $\beta = 0,098$, $\theta_r = 5$, $\alpha = 0,66$, $\omega / \omega_\infty = 0,99$).

Во фронте горения можно условно выделить три характерных зоны, границы которых показаны на рис. 2 пунктиром. Первая зона (I) есть зона прогрева (ее размер $\sim a/u$). Во второй зоне (II) (ее размер соизмерим с размером зоны прогрева) скорость реакции велика. В этой зоне безразмерная температура θ становится положительной, но она еще заметно ниже температуры горения θ_r , достигаемой в третьей зоне. Глубина превращения, достигаемая во второй зоне, также заметно меньше единицы ($\eta \approx \alpha$). Тепловыделение во второй зоне определяет величину скорости горения, что видно из сравнения рис. 1 и 2 (после того, как безразмерная температура стала положительной, дальнейшее ее повышение за счет реакции слабо влияет на скорость горения). В связи с этим далее вторую зону будем называть зоной распространения*, имея в виду, что реакция в этой зоне определяет величину скорости распространения фронта горения.

Третью зону (III) можно назвать зоной догорания, поскольку тепловыделение в ней не оказывает заметного влияния на скорость горения. Несмотря на то что скорость реакции в зоне догорания мала (по сравнению со скоростью реакции в зоне распространения), в ней может дореагировать значительная часть вещества, поскольку ее размер велик по сравнению с размерами остальных зон (при не очень малых θ_r). С ростом θ_r (т. е. при достаточно сильной зависимости скорости тепловыделения от глубины превращения) этот размер может оказаться сравнимым с длиной образца (или даже превзойти его). В этом случае произойдет разделение процессов горения и догорания во времени: сначала по образцу пройдет фронт горения (при этом образец прореагирует до глубины $\eta \approx \alpha$ и разогреется до температуры $T \approx T_*$, достигаемой в зоне распространения), а затем весь образец начнет догорать. Наличие теплотерь прежде всего скажется на процессе догорания (в силу относительно малой скорости тепловыделения и больших пространственных размеров зоны). Из-за теплотерь температура образца в процессе догорания может оставаться значительно ниже адиабатической температуры горения. При еще более сильных теплотерях скорость реакции станет пренебрежительно малой, и образец начнет остывать раньше, чем будет достигнуто полное превращение — произойдет недогорание образца.

Отмеченные особенности процесса горения часто наблюдались при горении составов, используемых для синтеза⁽¹⁾, и, по-видимому, являются следствием сильного торможения реакции по мере увеличения глубины превращения. Одна из возможных причин торможения — падение скорости реакции вследствие увеличения толщины слоя продукта, разделяющего компоненты, — рассмотрена в настоящей работе на примере кинетического закона (1). Следует отметить, что основные качественные результаты (наличие зон распространения и догорания, температуры более низкие, чем термодинамические температуры горения, возможность недогорания) остаются справедливыми и для других видов кинетических функций при условии, что зависимость скорости тепловыделения от глубины превращения достаточно сильная. Конкретный вид кинетической зависимости является существенным при анализе влияния размера частиц на закономерности распределения фронта горения. В случае кинетической функции (1) параметр m , определяющий степень зависимости $\Phi(T, \eta)$ от η , пропорционален характерному размеру частиц ($m = \sigma l$). Это связано с тем, что кинетическая функция (1) в математическом отношении является неоднородной функцией δ . При такого рода кинетических зависимостях возникновение описанных выше особенностей процесса горения следует ожидать в случае не слишком малых размеров исходных частиц. Для однородных в математическом отношении кинетических функций (напри-

* Существование аналогичной по смыслу зоны при горении смесевых порохов было установлено Н. Н. Бахманом⁽⁵⁾.

мер. для степенных функций $W \sim \delta^{-n}$) такое влияние размера частиц на закономерности горения не имеет места (если выполнены условия тепловой гомогенности системы).

Авторы благодарны К. Г. Шкадинскому и Т. М. Мартемьяновой за составление программы для расчетов на ЭВМ и И. П. Боровинской за полезные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
14 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, ДАН, 202, № 4 (1972). ² Б. В. Новожилов, ДАН, 141, № 1, 151 (1961). ³ Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов, Физ. горения и взрыва, № 3, 36 (1966). ⁴ Д. А. Ваганов, С. И. Худяев, там же, № 2, 167 (1969). ⁵ Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, Горение гетерогенных конденсированных систем, «Наука», 1967. ⁶ К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1968. ⁷ Окисление металлов, под ред. Ж. Бенара, 1, 1968. ⁸ V. R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., 91, 547 (1947). ⁹ Я. Б. Зельдович, А. Д. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 12, в. 1 (1938).