

отличаются из-за существенного различия в летучести MoO_3 и WO_3 . Очевидно, что явление стекания окисла с поверхности характерно для крупных образцов. При размерах образцов менее ~ 1 мм стекание невозможно, и окись будет накапливаться на поверхности. Если образец настолько мал, что в процессе превращения его основной массы окисный слой на поверхности не достигает толщины, при которой он начинает лимитировать скорость горения, то образец сгорит в диффузионном режиме. Если же окисный слой начнет тормозить скорость горения, то возможно погасание образца, а следовательно, недогорание металла.

Поступила в редакцию
12 / III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., Мир, 1969.
2. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4, 544.
3. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1979, 15, 4, 17.
4. А. В. Лыков. Теплообмен. Справочник. М., Энергия, 1972.
5. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплообмену. М.—Л., ГЭИ, 1959.
6. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Изд. 2-е. М., Metallurgia, 1978.

РАСТЯЖЕНИЕ НЕАДИАБАТИЧЕСКОГО ПЛАМЕНИ ПРИ ГОРЕНИИ ПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВ И ЛЕТУЧИХ ВВ

В. Н. Лебедев, А. М. Климов
(Черноголовка)

1. Действие гидродинамической деформации на ламинарное пламя отклоняет его структуру от структуры нормального пламени [1]. При этом возможен срыв горения даже в адиабатических условиях. Например, при растяжении плоского слоя продуктов сгорания, заключенного между двумя фронтами пламени, горение возможно, лишь когда отношение характерного времени нормального горения к характерному времени гидродинамической деформации не превышает определенного значения ($\gamma = \tau_0/\tau_1 \sim 1$). Это явление играет значительную роль при горении в турбулентном потоке [1, 2], где турбулентная дисперсия приводит к переплетению слоев свежей смеси и продуктов сгорания со статистическим преобладанием растяжения таких слоев.

В ряде случаев существенны тепловые потери. Если в турбулентную зону горения попадает относительно холодный инертный газ (например, охладившиеся от стенок продукты сгорания), то моделью локальных явлений (на уровне макромасштаба турбулентности) будет растяжение фронта пламени, разделяющего свежую смесь и холодный инертный газ. Возникающие при этом локальные срывы горения могут стать причиной незавершенности химического превращения в пределах камеры сгорания.

Близкое к этому явление имеет место при горении летучих ВВ в поле перегрузок [3]. Наблюдаемое при достаточно большой перегрузке погасание пламени объяснено охлаждающим влиянием развивающейся конвекции. Необходимо, однако, конкретизация картины этого процесса. Представляется, что происходит следующее: прилегающие к стенке пробы относительно холодные слои газа опускаются к поверхности горящего образца, создавая в угловой области течение типа течения в кри-

тической точке. Следовательно, газовое пламя в этой области находится в поле гидродинамической деформации, создаваемой встречными потоками продуктов газификации ВВ и охлажденных продуктов сгорания. Когда скорость деформации (пропорциональная скорости натекания холодной пристенной струи) становится достаточно большой, происходит срыв горения в угловой области и затем на всей поверхности ВВ.

Ниже рассматриваются две эти ситуации на основе подхода, предложенного в [1].

2. Если неадиабатическое стационарное пламя в гомогенной газовой смеси находится в поле однородной гидродинамической деформации с ориентацией, соответствующей растяжению фронта пламени, то изоскалярные поверхности представляют собой плоскости, параллельные критической плоскости, по направлению к которой, с одной стороны, из бесконечности движется предварительно перемешанная газовая смесь с начальной температурой T_0 , а с другой — охлажденные продукты сгорания с температурой T_∞ . Теплофизические характеристики газа, а также его плотность считаются постоянными, что позволяет упростить систему уравнений (в частности, исключить уравнение сохранения импульса) без ущерба для последующего качественного анализа.

В предположении равенства чисел Льюиса единице для всех компонентов смеси из полной системы уравнений при тепловом механизме горения остаются уравнения сохранения энергии и одного из компонентов смеси

$$\begin{aligned} d^2\vartheta/d\xi^2 + \xi \cdot d\vartheta/d\xi + A_1/kF(\vartheta, a) &= 0, \\ d^2a/d\xi^2 + \xi \cdot da/d\xi - A_1/kF(\vartheta, a) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \vartheta = 0, \quad a = 1 \quad \text{при} \quad \xi = -\infty, \\ \vartheta = \vartheta_\infty, \quad a = 0 \quad \text{при} \quad \xi = +\infty, \end{aligned} \quad (2)$$

где $F(\vartheta, a) = a^2 e^{-\beta/(1+\Theta\vartheta)}$; $\xi = \sqrt{k} \cdot x/\delta_0$; $\vartheta = (T - T_0)/(T_r - T_0)$; $k = k' \cdot \delta_0/u_0$; $\delta_0 = \lambda/\rho_0 c_p u_0$ — тепловая толщина нормального пламени; $A_1 = k_0 \rho_0 a_0 \delta_0/u_0$; $\beta = E/RT_0$; $\Theta = (T_r - T_0)/T_0$; $a = a'/a_0$; λ , c_p , ρ_0 , T_r — соответственно теплопроводность, теплоемкость, плотность и адиабатическая температура продуктов сгорания; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; k' — градиент скорости; u_0 — нормальная скорость горения смеси; a' и a_0 — текущая и начальная концентрации любого из активных компонентов; x — координата, отсчитанная от критической плоскости. Во всех последующих расчетах $E = 40$ ккал/моль, $T_0 = 300$ К, $T_r = 2000$ К.

Исключая уравнение диффузии из (1) с учетом (2), получаем одно уравнение теплопроводности

$$d^2\vartheta/d\xi^2 + \xi \cdot d\vartheta/d\xi + A_1/k \cdot \Phi(\vartheta, \xi) e^{-\beta/(1-\Theta\vartheta)} = 0 \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \vartheta = 0 \quad \text{при} \quad \xi = -\infty, \\ \vartheta = \vartheta_\infty \quad \text{при} \quad \xi = +\infty. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\Phi(\vartheta, \xi) = [1 - (1 - \vartheta_\infty)f - \vartheta]^2$; $f = 1/2 \cdot [1 + \operatorname{erf}(\xi/\sqrt{2})]$.

Асимптотический анализ ($\xi \rightarrow \infty$) уравнений (3), (4) позволил получить (см. приложение) параметрическую зависимость максимальной температуры в зоне реакции $\vartheta_{\max}$ от градиента скорости k через координату фронта пламени ξ_0

$$\begin{aligned} \vartheta_{\max} = 1 - f_0(1 - \vartheta_\infty), \\ k = 2\pi f_0^2 \left[1 - \frac{\Theta f_0(1 - \vartheta_\infty)}{1 + \Theta} \right]^6 \exp \left\{ \xi_0^2 - \frac{\beta \Theta f_0(1 - \vartheta_\infty)}{(1 + \Theta)[1 + \Theta - \Theta f_0(1 - \vartheta_\infty)]} \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $f_0 = f(\xi_0)$.

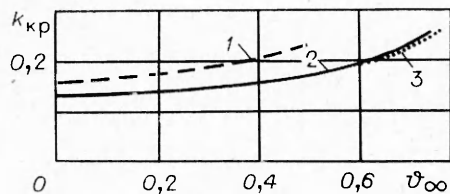


Рис. 1. Зависимость градиента поля скорости при срыве горения $k_{кр}$ от температуры «холодного» потока ϑ_{∞} .

1 — по приближенной формуле (6); 2 — численный счет; 3 — по асимптотической формуле (5).

Из (5) следует, что $\vartheta_{\max}$ при возрастании k уменьшается ($\vartheta_{\max} = 1$ при $k = 0$) и при некотором $k = k_{кр}$ происходит скачкообразное понижение $\vartheta_{\max}$ — срыв горения. Срыв происходит, когда фронт пламени находится на расстоянии нескольких тепловых толщин δ_0 от критической плоскости, причем $k_{кр}$ довольно слабо зависит от ϑ_{∞} (рис. 1, 3). При $\vartheta_{\infty} > 0,76$ явление срыва исчезает. Энергия активации и механизм химической реакции слабо влияют на $k_{кр}$. Так, при изменении E в два раза $k_{кр}$ изменяется примерно на 10%; расчет по (5) при $\vartheta_{\infty} = 0$ дал для реакции первого порядка $k_{кр} = 0,135$, а с учетом промежуточных продуктов реакции $k_{кр} = 0,132$ (рассмотрен случай разветвленной цепной реакции без обрыва цепей, в котором влияние растяжения пламени на концентрацию активных центров в зоне реакции наибольшее).

Численный расчет по (3), (4) (см. рис. 1, 2) показал высокую точность приближенных асимптотических формул. Отметим, что сначала рассчитывалось нормальное пламя ($k = 0$) с целью определения A_1 . Профили температур и кривые тепловыделения для $k = 0,1$ и $k = k_{кр} = 0,13$ приведены на рис. 2; зависимость $\vartheta_{\max}(k)$ имеет S-образную форму, указывающую на существование трех режимов горения: полного сгорания ($\vartheta_{\max} \simeq 1$), неполного превращения ($\vartheta_{\max} \simeq \vartheta_{\infty}$) и промежуточного (неустойчивого). При $\vartheta_{\max} > 0,75$ зависимость $\vartheta_{\max}(k)$ однозначна при всех k .

В рамках подхода [4] также удастся получить связь $\vartheta_{\max}$ и k

$$\begin{aligned} \vartheta_{\max} &= 1 - f_0(1 - \vartheta_{\infty}), \\ k &= \frac{2\pi f_0^2 \exp[\xi_0^2 - \beta_1 f_0(1 - \vartheta_{\infty})]}{1 - 2f_0(1 - \vartheta_{\infty})}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\beta_1 = E/RT_r$. При выводе (6), как и в [4], в зоне химических реакций конвективным членом в (3) пренебрегаем. В уравнение, полученное после интегрирования (3), подставлялись выражения для тепловых потоков от зоны реакции в сторону свежей смеси и продуктов сгорания, а для вычисления тепловыделения в зоне реакции использовалась аппроксимация $\exp(-E/RT) \sim \exp(\beta_1 \vartheta)$. Точность формул (6) меньше, чем при более полном асимптотическом подходе (см. рис. 1, 1).

Таким образом, локальные срывы горения при подмешивании холодного газа происходят при интенсивности турбулентности на порядок величины меньшей, чем та, которая вызывает переход к «объемному» горению в адиабатических условиях (для этого необходимо $k \gtrsim 2$ [5]). Учет промежуточных активных компонентов в описании кинетики в зоне реакции практически не меняет значение $k_{кр}$, и это связано с тем,

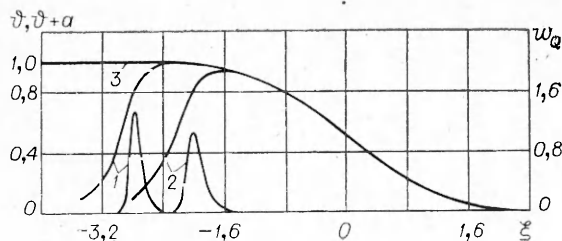


Рис. 2. Профили температуры и кривые тепловыделения при горении однородной газовой смеси.

1 — $k = 0,1$; 2 — $k = k_{кр} = 0,13$; 3 — энтальпия $\vartheta + a = 1 - f(w_Q = A_1 F(\vartheta, a))$.

что срыв горения происходит при таких значениях k , когда еще не может быть заметного усиления диффузионного оттока активных центров из зоны реакции. Фактически изменение расстояния между изоскалярными поверхностями (и соответственно, изменение диффузионных потоков) только начинается при $k \approx 1$, когда «гидродинамическая» толщина $\sqrt{D\tau_1}$ (где D — коэффициент молекулярной диффузии) становится одного порядка с толщиной нормального пламени $\sqrt{D\tau_0}$ [5].

3. Горение летучего ВВ при натекании на его поверхность холодных продуктов сгорания описывается (в рамках модели Беляева — Зельдовича [6] и при обсуждавшихся выше упрощающих предположениях) уравнением (3) с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \vartheta &= \vartheta_{\infty}, \quad d\vartheta/d\xi = -B\xi_{00} \quad \text{при } \xi = \xi_{00}, \\ \vartheta &= 0 \quad \text{при } \xi = +\infty \end{aligned} \quad (7)$$

и функцией $\Phi(\vartheta, \xi) = (1 - f)/(1 - f_{00}) - \vartheta$, соответствующей реакции первого порядка. Здесь ξ_{00} — координата поверхности ВВ; $\vartheta_{\infty} = (T_{\infty} - T_0)/(T_{\infty} - T_0)$; T_{∞} — температура кипения ВВ; $A_1 = \rho''/\rho' \cdot k_0 \delta_0/u_{\infty}$; $f_{00} = f(\xi_{00})$; $B = \frac{c'}{c_p''} \vartheta_{\infty} + \frac{L}{c_p''(T_{\infty} - T_0)}$ (один штрих относится к к-фазе, два — к газу); c' — удельная теплоемкость ВВ; L — удельная теплота испарения ВВ; u_{∞} — нормальная ($k=0$) скорость горения ВВ; u'_{∞} — скорость выгорания ВВ при $k \neq 0$. Остальные обозначения прежние.

При получении (7) использовались уравнения баланса тепловых потоков на границе раздела фаз $\lambda' \frac{dT}{dx} \Big|' = \lambda'' \frac{dT}{dx} \Big|'' - \rho u'_{\infty} L$ и баланса массовых потоков $\rho' u'_{\infty} = -\rho'' k x_{00}$; учитывалось также, что $\lambda' \frac{dT}{dx} \Big|' = \rho' u'_{\infty} c' (T_{\infty} - T_0)$.

В расчетах использовались следующие значения параметров, типичные для летучих ВВ, в частности нитрогликоля: $T_{\infty} = 600$ К, $T_{\infty} = 2000$ К, $T_0 = 300$ К, $c' = 0,4$ кал/(г · град), $c_p'' = 0,24$ кал/(г · град), $E = 40$ ккал/моль, $L = 14,5$ ккал/моль.

В приближении тонкой зоны реакции ($\beta_1 = E/RT_{\infty} \rightarrow \infty$) можно получить приближенную параметрическую связь скорости выгорания u'_{∞} и максимальной температуры во фронте пламени $\vartheta_{\max}$ с градиентом скорости k через координаты поверхности ВВ ξ_{00} и фронта пламени ξ_0 :

$$\begin{aligned} k &= \frac{(1 + B - \vartheta_{\infty})^2 \exp\left(\xi_0^2 - \beta_1 \frac{f_0 - f_{00}}{1 - f_{00}}\right)}{B^2 \xi_{00}^2 \exp\left(\xi_{00}^2\right) - \frac{1}{2\pi(1 - f_{00})^2}}, \\ f_0 &= \frac{1 - \vartheta_{\infty}(1 - f_{00}) - \sqrt{2\pi} B \xi_{00} f_{00} (1 - f_{00}) \exp\left(\frac{\xi_{00}^2}{2}\right)}{1 - \sqrt{2\pi} B \xi_{00} (1 - f_{00}) \exp\left(\xi_{00}^2/2\right)}, \\ u'_{\infty} &= \frac{u'_{\infty}}{u_{\infty}} = -\sqrt{k} \cdot \xi_{00}, \quad \vartheta_{\max} = (1 - f_0)/(1 - f_{00}). \end{aligned}$$

Здесь $f_{00} = f(\xi_{00})$. Эти формулы получены в рамках подхода, использовавшегося при выводе (6). Из представленной на рис. 3, 3 зависимости $u'_{\infty}(k)$ видно, что первоначально u'_{∞} возрастает (за счет сближения изотермических поверхностей), но затем начинает уменьшаться под влиянием охлаждения и при $k = k_{\text{кр}} = 0,217$ горение прекращается. Численный расчет по уравнению (3) с граничными условиями (7) это подтверж-

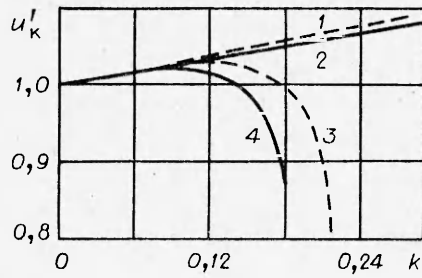


Рис. 3. Влияние градиента поля скорости k на скорость горения u_k' .

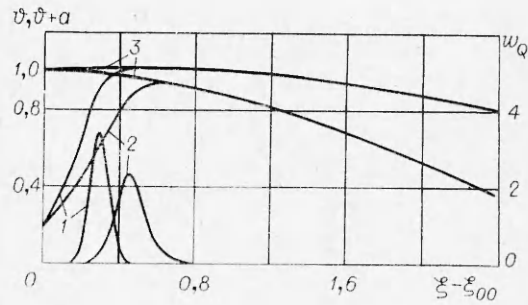


Рис. 4. Профили температуры и кривые тепловыделения при горении k -фазы.
 $1 - k = 0,1$; $2 - k = k_{кр} = 0,18$; $3 -$ энтальпия
 $\theta + a = (1 - f)/(1 - f_{00})$ ($w_Q = A_1 \left(\frac{1 - f}{1 - f_{00}} - \theta \right) \times \exp \left(- \frac{\beta}{1 + \theta} \right)$).

дает (рис. 3, 4). Здесь же (кривые 1, 2) для сравнения приведена зависимость $u_k'(k)$ для горения в адиабатических условиях ($\theta_\infty = 1$). Распределение температуры в газе приведено на рис. 4 для нескольких значений k . Расчеты показывают, что $k_{кр}$ при увеличении θ_∞ медленно возрастает, затем срыв исчезает и кривая $u_k'(k)$ имеет максимум и минимум, вырождающиеся при $\theta_\infty \rightarrow 1$.

Приложение

Перейдем в (3), (4) к переменной $f = 1/2[1 + \operatorname{erf}(\xi/\sqrt{2})]$:

$$\frac{d^2 \theta}{df^2} = -2\pi e^{\xi^2} \frac{A_1}{k} [i - (i - \theta_\infty) f - \theta]^2 \exp \left(- \frac{\beta}{1 + \theta} \right), \quad (I)$$

$$\theta = 0 \quad \text{при } f = 0,$$

$$\theta = \theta_\infty \quad \text{при } f = 1.$$

Обозначим f_0 координату пограничного слоя в пределе большой энергии активации ($E \rightarrow \infty$). Внешние разложения по малому параметру ε

$$f < f_0: \theta = \theta_{\max} \frac{f}{f_0} - \varepsilon A_1 f - \varepsilon^2 A_2 f - \dots,$$

$$f > f_0: \theta = \theta_\infty + (1 - \theta_\infty) (1 - f) - \varepsilon B_1 (1 - f) - \varepsilon^2 B_2 (1 - f) - \dots \quad (II)$$

Здесь $\varepsilon = \frac{(1 - \theta_{\max})^2}{\beta \theta}$, $\theta_{\max} = 1 - f_0(1 - \theta_\infty)$.

Внутреннее разложение в окрестности f_0 производим на основе внутренней переменной $\xi = \sqrt{p_0} \frac{f - f_0}{\varepsilon}$.

$$\theta = \theta_{\max} - \frac{\varepsilon}{2\sqrt{p_0} f_0} [Y_1(\xi) + \gamma_0 \xi] - \varepsilon^2 Y_2(\xi) - \dots, \quad (III)$$

где $\gamma_0 = 2f_0(1 - \theta_\infty) - 1$, а p_0 — первый член разложения по ε следующего выражения:

$$\frac{2\pi A_1 (1 + \theta_{\max})^6}{k \beta^3 \theta^3} \exp \left(\xi_0^2 - \frac{\beta}{1 + \theta_{\max}} \right) = p_0 + \varepsilon p_1 + \dots \quad (IV)$$

Подставляя (III) в (I) и пользуясь (IV) ($\varepsilon \rightarrow 0$), для возмущения первого порядка получаем

$$\frac{d^2 Y_1}{d\xi^2} = \frac{(Y_1 - \xi)^2}{2\sqrt{p_0} f_0} e^{-\frac{(Y_1 + \gamma_0 \xi)}{2\sqrt{p_0} f_0}}. \quad (V)$$

Сращивание внутреннего и внешних разложений при $\varepsilon \rightarrow 0$ дает граничные условия для (V):

$$\begin{aligned} dY_1/d\xi &= -1 & \text{при } \xi \rightarrow -\infty, \\ dY_1/d\xi &= 1 & \text{при } \xi \rightarrow +\infty, \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

а также соотношения

$$\begin{aligned} B_1(1-f_0) &= \lim_{\xi \rightarrow +\infty} \frac{Y_1 - \xi}{2\sqrt{p_0 f_0}}, \\ A_1 f_0 &= \lim_{\xi \rightarrow -\infty} \frac{Y_1 + \xi}{2\sqrt{p_0 f_0}}. \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

Рассмотрим случай слабого растяжения пламени ($k \rightarrow 0$), тогда $f_0 \rightarrow 0$ и в (V) $\gamma_0 \rightarrow -1$. Выполним замену $(Y_1 - \xi)/2\sqrt{p_0 f_0} = Z$, перепишем (V), (VI) в виде

$$d^2 Z/d\xi^2 = Z^2 e^{-Z}, \quad (\text{VIII})$$

$$\begin{aligned} dZ/d\xi &= -1/\sqrt{p_0 f_0} & \text{при } \xi \rightarrow -\infty, \\ dZ/d\xi &= 0 & \text{при } \xi \rightarrow +\infty. \end{aligned} \quad (\text{IX})$$

Для того чтобы (II) имело физический смысл (отсутствие в первом приближении проскока реагентов через зону горения в пределе нормального пламени) при значениях ε , отличных от нуля, необходимо, чтобы $B_1 \rightarrow 0$ при $\gamma_0 \rightarrow -1$. Тогда из (VII) следует, что в этих условиях при $\xi \rightarrow +\infty$ $Z \rightarrow 0$. Учитывая это обстоятельство и применяя (IX) к уравнению, получившемуся в результате однократного интегрирования (VIII), находим $p_0 f_0^2 = 1/4$. Подставляя сюда p_0 из (IV), имеем

$$\frac{A_1}{k} = \frac{\beta^3 \Theta^3 \exp\left(\frac{\beta}{1 + \Theta \vartheta_{\max}} - \xi_0^2\right)}{8\pi (1 + \Theta \vartheta_{\max})^6 f_0^2}. \quad (\text{X})$$

При $k \rightarrow 0$ $\vartheta_{\max} \rightarrow 1$, $f_0 = -\frac{e^{-\xi_0^2/2}}{\sqrt{2\pi\xi_0}}$, $\xi_0 = -1/\sqrt{k}$. Тогда из (X) получаем, что

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\beta^3 \Theta^3 \exp\left(\frac{\beta}{1 + \Theta}\right)}{4(1 + \Theta)^6} \cdot \text{Подставляем } A_1 \text{ в (X) и в итоге } k = 2\pi f_0^2 \left(\frac{1 + \Theta \vartheta_{\max}}{1 + \Theta}\right)^6 \times \\ &\times \exp\left[\frac{\xi_0^2}{2} - \frac{\beta \Theta (1 - \vartheta_{\max})}{(1 + \Theta)(1 + \Theta \vartheta_{\max})}\right]. \end{aligned}$$

Аналогичные формулы нетрудно получить для нестехиометрической горючей смеси, а также для других кинетических схем. Так, для реакции первого порядка последняя формула дополняется множителем $[(1 + \Theta)/(1 + \Theta \vartheta_{\max})]^2$.

Полученные формулы дают возможность с высокой точностью определять $k_{\text{кр}}$ в широком диапазоне изменения параметров горючей смеси. По мере увеличения ϑ_{∞} точность их ослабевает и при $\vartheta_{\infty} \gtrsim 0.6$ выходит за пределы 1% (см. рис. 1, 2).

Поступила в редакцию
6 / VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Климов. ПМТФ, 1963, 3.
2. А. М. Климов. Докл. АН СССР, 1975, 221, 1.
3. Э. А. Штессель, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1973, 9, 6.
4. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 100.
5. А. М. Климов, В. Н. Лебедев. — В сб.: Горение газов и натуральных топлив. (Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву). Черноголовка, 1980.
6. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.