

**К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ БЫСТРОГОРЯЩИХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ**

Э. И. Максимов
(Москва)

Известно, что нижняя часть ABC адиабаты Гюгонио (рис. 1) описывает горение. Согласно рисунку давление и плотность вещества в начальном и конечном состояниях различаются. Однако при рассмотрении стационарной скорости нормального распространения пламени в газах изменением плотности и давления пренебрегают. Поэтому теория горения газов строится на основе закономерностей тепло-, массопереноса и химической кинетики без учета газодинамики [1]. Из анализа только законов газовой динамики вытекает существование так называемого «теплового кризиса», если скорость продуктов горения газов достигнет местной скорости звука [2—4].

В большинстве случаев горению конденсированных веществ отвечают точки адиабаты продуктов вблизи A , т. е. давление во фронте горения меняется слабо, но плотность при превращении вещества здесь меняется значительно. Поэтому для описания процесса дополнительно привлекается уравнение неразрывности [5, 6].

В ряде работ [7—9] экспериментально изучались быстрогорящие вещества, при рассмотрении теории горения которых, по-видимому, следует учитывать также изменение давления во фронте горения. Впервые внимание на изменение давления при горении конденсированных веществ было обращено А. Ф. Беляевым [10]. В работе [11] рассчитывалось динамическое повышение давления при наличии конденсированного вещества в реакционной газовой зоне.

В данной работе делается попытка рассмотрения конденсированных веществ с учетом как газодинамики процессов, так и закономерностей теплопереноса и кинетики превращения.

В литературе существуют две математически разработанные модели гомогенного горения конденсированных веществ, образующих газовые продукты: модель горения Беляева—Зельдовича для летучих и газифицирующихся веществ [6] и модель горения нелетучего вещества со свободной расширяющейся зоной реакции в предположении установления термодинамического равновесия между газовыми продуктами и исходным конденсированным веществом в каждом сечении фронта горения [5]. В последнем случае следует ожидать наибольшего влияния газодинамики на горение, поскольку изменение плотности происходит

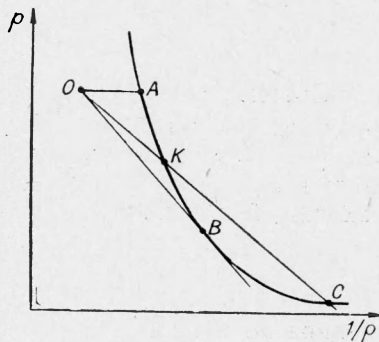


Рис. 1.

непосредственно в зоне реакции. Поэтому будем рассматривать эту модель, но некоторые результаты, полученные ниже, справедливы для любого механизма горения.

Запишем в одномерной стационарной постановке уравнения горения, выражающие соответственно законы сохранения энергии, массы, количества движения и закон кинетики тепловыделения.

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} \frac{dT}{dx} - m \left(h + q + \frac{u^2}{2} \right) + \bar{\mu}' u \frac{du}{dx} = \\ = -m \left(h_0 + Q + \frac{u_0^2}{2} \right) = -m \left(h_k + \frac{u_k^2}{2} \right) = \text{const}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$m = u \bar{\rho} = u_0 \rho_0 = u_k \rho_k = \text{const}, \quad (2)$$

$$p + \frac{m^2}{\bar{\rho}} - \bar{\mu}' \frac{du}{dx} = p_n + \frac{m^2}{\rho_0} = p_0 + \frac{m^2}{\bar{\rho}_k} = \text{const}, \quad (3)$$

$$m \frac{dq}{dx} + Q w(T, \eta, p) = 0. \quad (4)$$

Система (1)–(4) справедлива для любого механизма горения конденсированных веществ, расшифровка величин $\bar{\lambda}$, h , q , w определяется конкретной моделью горения. Для рассматриваемого случая записывается: количество химической энергии, заключенной в единице массы, находящейся в данном сечении

$$q = Q(1 - \eta), \quad (5)$$

средняя по сечению плотность

$$\bar{\rho}/\rho_0 = \left[1 + \eta z \left(\rho_0 \frac{RT}{pM} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

закон химического превращения

$$w = k_0 \bar{\rho} (1 - \eta) \cdot \exp(-E/RT). \quad (7)$$

Граничные условия: при $x = -\infty$ $T = T_0$, $\eta = 0$; при $x = \infty$ $\frac{dT}{dx} = 0$ ($T = T_k$), $\eta = 1$, $p = p_0$. Здесь x — координата; T — текущая, T_0 — начальная, T_k — конечная температура; $\bar{\lambda}$ — коэффициент теплопроводности; h — текущая, h_0 — начальная и h_k — конечная энтальпия; $\bar{\mu}' = \frac{4}{3} \bar{\mu} + \zeta$; $\bar{\mu}$ — обычный, ζ — второй коэффициенты вязкости; $\bar{\rho}$ — текущая, ρ_0 — начальная, ρ_k — конечная плотность; z — массовая доля газа в продуктах; p — текущее, p_0 — конечное давление; p_n — давление в исходном веществе; M — средний молекулярный вес газовых продуктов; R — газовая постоянная, E — энергия активации реакции; k_0 — предэкспонент; m — массовая скорость горения; u — текущая, u_0 — начальная, u_k — конечная скорость потока; η — глубина разложения, Q — тепловой эффект реакции на единицу массы. Черта вверху означает усреднение по сечению, перпендикулярному оси x .

Задача рассматривается приближенно по схеме, использованной в [5], т. е. фронт горения разбивается на две области: зону прогрева и зону реакции. В зоне реакции температура считается неизменной (и равной конечной), кроме случая, когда учитывается экспоненциальная зависимость скорости реакции. Для простоты в зоне реакции в силу малой плотности газов пренебрегаем объемом конденсированной части, тогда

$$\bar{\rho} = \frac{p M}{\eta z R T_k}; \quad (6a)$$

коэффициенты теплопроводности и вязкости будут равны соответствующим величинам для газа.

Можно записать также $h = c_k (1 - z \eta) T + c_p z \eta T \simeq \bar{c}_p T$, так как полагаем $c_k \simeq c_p = \text{const}$, где c_k — теплоемкость конденсированной части; c_p — теплоемкость газа при постоянном давлении; $\bar{c}_p$ — усредненная по сечению теплоемкость.

Комбинируя (1), (4), (5) и (7), получаем

$$\begin{aligned} \frac{m^2}{\bar{\rho}} \left\{ \frac{c_p (T - T_0) + \frac{1}{2} \left[u^2 - u_0^2 - \frac{\bar{\mu}'}{m} \cdot \frac{d}{dx} (u^2) \right] \cdot \frac{1}{2}}{Q} - \eta \right\} \frac{d \eta}{d T} = \\ = \frac{\bar{\lambda} k_0}{Q} (1 - \eta) \exp(-E/RT). \end{aligned}$$

Полагаем, что в зоне реакции $T \simeq T_k$, $u \simeq u_k$, тогда

$$\begin{aligned} \bar{c}_p (T_k - T_0) + \frac{1}{2} \left[u^2 - u_0^2 - \frac{\bar{\mu}'}{m} \frac{d}{dx} (u^2) \right] \simeq \\ \simeq \bar{c}_p (T_k - T_0) + \frac{u_k^2 - u_0^2}{2} = Q; \end{aligned} \quad (8)$$

и окончательно получаем

$$\frac{m^2}{\bar{\rho}} d \eta = \frac{\bar{\lambda} k_0}{Q} \exp(-E/RT) d T. \quad (9)$$

Квадратура правой части (9) равна

$$f \simeq \frac{\bar{\lambda} k_0}{Q} \frac{R T_k^2}{E} \exp(-E/RT_k). \quad (10)$$

Таким образом, величина $\bar{f}$, согласно (8), зависит от скорости продуктов.

Изменение давления во фронте горения находится (без учета влияния вязкости) из уравнений (3) и (6a)

$$p = \frac{1}{2} \left(p_0 + \frac{\omega^2}{p_0} \right) + \left[\frac{1}{4} \left(p_0 + \frac{\omega^2}{p_0} \right)^2 - \omega^2 \eta \right]^{1/2}, \quad (11)$$

где $\omega^2 = m^2 \frac{z RT_K}{M}$ (решение со знаком минус перед корнем не удовлетворяет условию при $x = \infty$). Подставив (11) в (9), получим скорость горения

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{3}{2} p_0^2 \left[1 \pm \left(1 - \frac{8f}{3p_0} \right)^{1/2} \right]. \quad (12)$$

Итак, при давлениях выше $p_{0*} = \frac{8}{3}f$ существуют два решения; ниже p_{0*} стационарное решение отсутствует. Скорость продуктов реакции при этом давлении равна

$$u_{k*} = \left(\frac{3}{2} \frac{z RT_K}{M} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Указывалось выше, что существует предельная скорость в одномерном потоке, равная местной скорости звука¹ [8, 11]

$$a = \left(\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} \frac{z RT_K}{M} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

где $\bar{c}_v$ — теплоемкость при постоянном объеме.

Учитывая приближенность решения, соответствие (13) и (14) следует признать удовлетворительным. Решение ω_1 отвечает сверхзвуковому течению — ветвь BC (см. рис. 1), ω_2 — дозвуковому — ветвь AB , предельная скорость отвечает точке Жуге — B . Из условия непрерывности процесса экзотермического превращения во фронте горения следует, что сверхзвуковое течение не осуществляется. Можно записать [12]

$$m^2 = -\operatorname{tg} \alpha, \quad (15)$$

где α — угол наклона прямой, соединяющей точки начального и конечного состояния на рис. 1.

Вследствие экзотермического превращения промежуточные адиабаты, соответствующие определенной доле разложения, будут находиться между точкой начального состояния и адиабатой конечных продуктов (термодинамическое равновесие в каждом сечении фронта горения предполагается). В силу стационарности процесса прямая, соединяющая промежуточное состояние с начальным, будет иметь тот же угол наклона α . Следовательно, непрерывный переход от начального к конечному состоянию осуществляется по прямой, проходящей через точку начального состояния. На рис. 1 видно, что эта прямая пересечет отрезок AB адиабаты конечных продуктов, а на ветвь BC можно попасть только скачком, что противоречит условию непрерывности перехода.

Представим дозвуковое решение в виде ряда

$$\omega_2 = 2f p_0 + \frac{4}{3} f^2 + \frac{16}{9} \frac{f^3}{p_0} + \frac{80}{27} \frac{f^4}{p_0^2} + \dots \quad (12a)$$

¹ Скорость звука в газе приведена без учета влияния частиц конденсированной фазы.

Первый член ряда совпадает с выражением для скорости горения, полученным без учета изменения давления [5]. На рис. 2, 1 приведена кривая (12а) в предположении $f = \text{const}$ (в пренебрежении кинетических энергий). Кривая 2 — скорость горения без учета изменения давления во фронте горения. В области, ограниченной снизу прямой звука (3),

$$m = \left(\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} \frac{M}{z R T_k} \right)^{1/2} \cdot p_0, \quad (16)$$

стационарное решение отсутствует. Это, по-видимому, справедливо для любого механизма горения конденсированных веществ, так как точка Жуге, определяемая уравнением (16), является последним пересечением прямой (15) с адиабатой.

Однако известно, что некоторые вещества, например стифиат свинца [8], горят с очень большой скоростью при низких давлениях. Можно предполагать следующие возможности осуществления горения при низких давлениях: в трубке, в которую запрессовано горящее вещество, имеется давление выше окружающего, определяемое уравнением (16); окончательное падение давления до уровня окружающего происходит на выходном срезе трубки [11, 12], горение нестационарное.

При приближении скорости горения к прямой звука конечная температура, согласно (8), уменьшается, что ведет к экспоненциальному падению f . Скорость горения находится из решения системы трансцендентных уравнений (8), (10) и (12).

При рассмотрении процесса горения влияние вязкости не учитывалось. Это отчасти справедливо для теории горения газов, для которых скорость потока во фронте горения меняется слабо. При горении конденсированных веществ линейная скорость потока во фронте веществ меняется на порядки, и тогда вязкость может оказать существенное влияние особенно на изменение давления во фронте горения. Пользуясь результатами работы [5], оценим роль «вязкостного» члена p_v в уравнении (3) по сравнению с «динамическим» — p_d при $(p - p_0) \rightarrow 0$, т. е. для веществ, горящих с небольшой скоростью. Используя (2), (3) и (6а), запишем перепад давления в следующем виде:

$$p - p_0 = \frac{m^2 z R T_k}{p_0 M} \left(1 - \eta \frac{p_0}{p} \right) + \frac{m^2 z R T_k}{p_0 M} \times \\ \times \text{Pr} \left(\frac{4}{3} + \frac{\bar{\xi}}{\bar{\mu}} \right) \frac{p_0}{p} \left(\frac{d\eta}{d\xi} \right) \left(1 - \frac{\eta}{p} \cdot \frac{dp}{d\eta} \right), \quad (17)$$

где $\text{Pr} = \frac{\bar{\mu} \bar{c}_p}{\bar{\lambda}}$ — критерий Прандтля, $\xi = x \frac{m \bar{c}_p}{\bar{\lambda}}$ — безразмерная координата. Согласно [5], максимум реакции достигается при $\eta \approx 0,4$; $\frac{d\eta}{d\xi} \approx \frac{\Delta\eta}{\Delta\xi}$, фактически полное превращение ($\Delta\eta = 1$) происходит

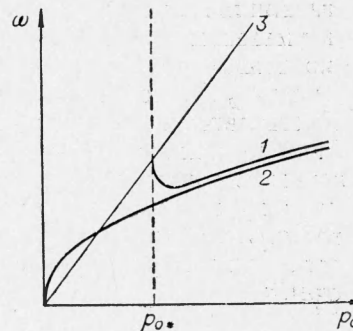


Рис. 2.

на длине $\Delta \xi = \xi_p \simeq 0,5$. Полагаем, что максимум давления достигается вблизи максимума реакции, тогда $\frac{dp}{d\eta} = 0$, $\bar{\xi}$ и $\bar{\mu}$ — одного порядка, пусть $\bar{\xi} = \bar{\mu}$; для газов $Pg \simeq 1$. Получаем, что в максимуме реакции $p_b/p_d \simeq 8$. При $\eta \rightarrow 1$ отношение p_b/p_d увеличивается, при $\eta \rightarrow 0$ уменьшается. По-видимому, для быстрогорящих веществ следует учитывать изменение $\bar{\xi}/\mu$, поскольку $\bar{\xi}$ увеличивается с увеличением отношения времени установления равновесия к длительности процесса [13], а также изменение $\frac{d\eta}{d\xi}$, так как зона реакции будет сужаться при учете отставания конденсированной фазы при движении газовых продуктов. Следовательно, рассчитывая повышение давления во фронте горения конденсированных веществ, будем принимать во внимание вязкость.

Одна из интересных особенностей горения ряда быстрогорящих веществ — появление пика скорости вблизи предела затухания [7, 9]. Представляется возможным дать объяснение этому явлению, исходя из влияния газодинамических факторов. Снижение давления приводит к уменьшению скорости, но затем скорость резко возрастает аналогично кривой 1 на рис. 2. Однако это увеличение скорости, вызванное, согласно уравнению (17), увеличением давления внутри фронта горения, вследствие влияния вязкости будет более сильным и наступит ранее. Но при приближении скорости горения к прямой звука температура конечных продуктов вследствие увеличения кинетической энергии падает, что приведет, в конечном счете, к падению скорости и затуханию горения. Величина пика скорости будет зависеть от теплофизических и кинетических параметров системы и может быть получена численным счетом.

Поступила в редакцию
7/VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, А. Д. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 100.
2. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 240.
3. Г. И. Абрамович, Л. А. Вулис. Докл. АН СССР, 1947, 55, 111.
4. Л. Крокко. Сб. «Основы газовой динамики». ИЛ, 1963.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 1.
6. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
7. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1960, 131, 364.
8. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Докл. АН СССР, 1961, 137, 654.
9. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
10. А. Ф. Беляев, А. Е. Беляева. Докл. АН СССР, 1941, 33, 41.
11. Н. Н. Бахман. ПМТФ, 1965, 1, 106.
12. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев. Теория детонации. М., Гостехиздат, 1955.
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1953.