

Для оценки K в (1) используются характерные для оксидных и металлических фаз значения параметров $R_{\phi} = 1$ см, $r_s = 10^{-2}$ см, $l_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ см, $a_p \approx 10^{-3}$ см²/с, $a_r \approx 10^{-2}$ см²/с, $a_0 \approx 10^{-3}$ см²/с [3, 4, 6].

Подставляя эти значения в (1) и (2), получим $K \approx 10^{-3} \ll 1$. Экспериментально измеренные максимальные температуры хорошо коррелируют с расчетными при $\alpha_{Al} = 12 \div 30$ % (см. рис. 3). При этом кривая (2), полученная при измерении термопарами с более тонкими кварцевыми чехлами ($l_0 = 0,4$ мм), находится ближе к расчетной 1, чем кривая 3 ($l_0 = 1$ мм). Так как при расчете температуры (см. рис. 3, 1) не учитывали теплопотери, а экспериментальная кривая 2 дает заниженные значения, то величины T_r в системе должны находиться в области между кривыми 2 и 1.

Превышение экспериментальных температур над расчетными при $\alpha_{Al} > 30$ % объясняется тем, что при $\alpha_{Al} > \alpha_{Al}^{стех}$ ($\alpha_{Al}^{стех}$ — количество алюминия, необходимое для восстановления оксида железа) в системе появляется «лишний» алюминий, растворяющийся в восстановленном железе. В результате при больших α_{Al} выделяется заметное количество тепла, не учтенное в расчете величины T_r . Эксперименты показали хорошую корреляцию скорости и температур горения:

$$u_0^2 \sim e^{-E/RT_r}.$$

Таким образом, в работе показано, что для изучения процесса горения высокоэнтальпийных жидкофазных систем можно применять термоэлектрическую методику, используя различные варианты защиты термопар.

Авторы выражают благодарность А.А. Ширяеву за проведение термодинамических расчетов температуры горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1980. — 255, № 1. — С. 120—124.
2. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // ФГВ. — 1983. — № 3. — С. 30—32.
3. Юхвид В.И. Структурная динамика систем окисел металла — алюминий — углерод в процессах горения и химического превращения // В сб.: "Проблемы структурной макрокинетики". — Черногловка, 1990. — С. 108—123.
4. Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФГВ. — 1978. — № 5. — С. 79—85.
5. Мержанов А.Г., Китаин М.М., Гольдшлегер У.И. и др. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с метанкислородной смесью // Докл. АН СССР. — 1977. — 237, № 2. — С. 391—394.
6. Маурах М.А., Митин Б.С. Жидкие тугоплавкие окислы. — М.: Металлургия, 1979. — 109 с.

142432 п. Черногловка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию 13/1 1994

УДК 536.46 + 536.2

Г.Н. Исаков

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНЕ НА ПРИМЕРЕ СМЕСЕВОГО СОСТАВА ПММА + ПХА

Проведено математическое моделирование процессов зажигания гетерогенных систем при нестационарном тепло- и массообмене с учетом двухстадийной реакции термодеструкции окислителя и горючего-связующего, гетерогенной реакции окисления горючего вокруг зерен ПХА, интегрального тепловыделения от газофазных реакций через эффективные высоты отдельно взятых племен, а также влияния продуктов терморазложения на радиационно-кон-

© Г.Н. Исаков, 1994.

вективный тепло- и массообмен с внешней средой. Предложенная модель апробирована на модельной смесевой системе ПММА + ПХА.

Детальный анализ стационарных моделей горения гетерогенных систем, проведенный в [1—3], дает возможность представить картину физико-химических превращений с учетом многокомпонентности, стехиометрии и полидисперсности составов, вклада конденсированной и газовой фаз в энергетический баланс протекающих процессов при оценке интегральных характеристик горения (скорости, ее чувствительности к изменению давления, начальной температуры и т.д.). Математическое описание этих процессов во многих случаях с достаточной степенью надежности позволяет прогнозировать влияние различных факторов на стационарную скорость горения гетерогенных систем в области стехиометрического соотношения компонентов [1—3]. Роль конденсированной фазы в ряде моделей считается преваляющей (см., например, [1, 2]).

Слабее развита теория нестационарного тепло- и массообмена, воспламенения (зажигания) и горения в гетерогенных системах, когда роль кинетических факторов существенно возрастает. Здесь представления базируются либо на брутто-процессах в конденсированной фазе [2], либо предпочтению отдается газофазным реакциям (так называемые «газофазные модели» [4, 5]). В последнее время наметилась тенденция к детализации физико-химических превращений, протекающих в прогретых слоях гетерофазных систем, особенно при моделировании процессов воспламенения [6—10]. Предложенные модели позволяют учесть кинетическую индивидуальность компонентов [6, 9, 10], влияние испарения и окислительной среды на зажигание горючего-связующего [7, 8, 11], а также размеров частиц твердого окислителя в полимерной матрице [9] на воспламенительную способность гетерогенной системы. Наиболее полной считается (по мнению авторов) модель воспламенения, предложенная в [9]. Она учитывает неоднородность распределений температур в зерне окислителя и в горючем, однако дальнейший анализ результатов выявил слабую чувствительность задержек воспламенения к размерам частиц окислителя. По-видимому, сказывается отсутствие в кинетической схеме гетерогенной реакции между компонентами [2, 11] и неучет многостадийности процесса термодеструкции связующего [12], включающей разрушение слабых звеньев и их испарение с поверхности.

Цель данного исследования — создание математической модели нестационарного тепло- и массопереноса и зажигания в гетерогенных системах, а также проверка ее работоспособности на примере модельной смеси полиметилметакрилата (ПММА) с перхлоратом аммония (ПХА).

Математическая формулировка задачи

Исходя из современных представлений о стационарном горении смесевых систем [1—3, 5, 11] с учетом основных стадий термодеструкции и испарения компонентов [12—16], запишем систему нестационарных уравнений тепло- и массопереноса со следующими допущениями:

1) смесевая реагирующая система считается одномерной и однотемпературной с условиями «квазигомогенности» $2\bar{R}_o < 2\sqrt{a_s t_{\text{ign}}}$, где $\bar{R}_o$ — радиус зерен ПХА, a_s — температуропроводность, t_{ign} — время зажигания;

2) возможные термические напряжения за счет усадки и расширения не учитываются;

3) полупрозрачностью среды и диспергированием [1] при горении пренебрегаем;

4) диссоциация, разрыв слабых связей при термодеструкции [12], гетерогенное окисление [7, 11] и испарение [8] компонентов происходит вблизи поверхности зерна окислителя по схеме [1, 11] с эффективным радиусом $\bar{R}_o$;

5) полидисперсность твердого окислителя незначительна, поэтому можно применять определенные через объемные доли отдельных фракций брутто-размеры зерен ПХА [1];

6) используются эффективные теплофизические характеристики, зависящие лишь от компонентного состава;

7) тепловыделение от химических реакций в газовой фазе в послевоспламенительный период определяется кинетическими параметрами и высотой пламени [11, 13].

В рамках принятых допущений краевая задача о нестационарном тепло- и массопереносе в многокомпонентной гетерогенной смеси сводится к решению следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\rho_s c_{ps} \left(\frac{\partial T_s}{\partial t} + U_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \right) + \frac{2\varphi_{ws}}{R_o} (1 - \eta_{ws}) (qk_o)_w (\rho_e C_{ew})^v \exp \left(-\frac{E_w}{RT_s} \right) +$$

$$+ \varphi_o \rho_o Q_o k_o (1 - \eta_o)^{n_o} \exp \left(-\frac{E_o}{RT_s} \right) - \varphi_f \rho_f k_{of} (1 - \eta_f)^{n_f} \exp \left(-\frac{E_f}{RT_s} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\varphi_o \eta_o)}{\partial t} + U_s \frac{\partial(\varphi_o \eta_o)}{\partial y} = \varphi_o k_o (1 - \eta_o)^{n_o} \exp \left(-\frac{E_o}{RT_s} \right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\varphi_f \eta_f)}{\partial t} + U_s \frac{\partial(\varphi_f \eta_f)}{\partial y} = \varphi_f k_{of} (1 - \eta_f)^{n_f} \exp \left(-\frac{E_f}{RT_s} \right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\varphi_{ws} \eta_{ws})}{\partial t} = \frac{2\varphi_{ws}}{\rho_s R_o} (1 - \eta_{ws}) k_{ow} (\rho_{ew} C_{ew})^v \exp \left(-\frac{E_w}{RT_s} \right). \quad (4)$$

Начальные и граничные условия:

$$t = 0: T_s = T_{sb}, \eta_o = \eta_f = \eta_{ws} = 0,$$

$$y = \infty: T_s = T_{sb}, \eta_o = \eta_f = \eta_{ws} = 0, \partial T_s / \partial y = 0, \quad (5)$$

$$y = 0: -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} = \alpha_x \left(1 - \frac{\Delta \alpha_x}{\alpha_x} \right) (T_e - T_w) + q_{rw}(T_w) + \varphi_o U_s (\rho_o h_o)_w -$$

$$- \varphi_f U_s (\rho_f h_f)_w + Q_{fw} \frac{\partial(\varphi_f \eta_{fw})}{\partial t} - r_v \rho_{vw} \frac{\partial(\varphi_v \eta_{vw})}{\partial t}, \quad (6)$$

где

$$\rho_{fw} \frac{\partial(\varphi_f \eta_{fw})}{\partial t} = \varphi_f (1 - \eta_{fw}) k_{of} (\rho_{fw})^z \exp \left(-\frac{E_f}{RT_w} \right),$$

$$\rho_{vw} \frac{\partial(\varphi_v \eta_{vw})}{\partial t} = \frac{2}{R_v} \frac{A_v \varphi_o (1 - \eta_{vw})}{\sqrt{2\pi RT_w / M_w}} \left[p_{ov} \exp \left(-\frac{L_v}{RT_w} \right) - \frac{p_v C_{vw}}{M_v \sum_i C_i / M_i} \right]. \quad (7)$$

Для замыкания системы (1) — (4) с условиями однозначности (5) — (7) необходимо добавить уравнение состояния для паро- и газообразных компонентов

$$\rho_{ij} = p_e M_{ij} / (RT_{ij}) \quad (i = e, v, f; j = *, w, o, f, \text{comb}) \quad (8)$$

и закон Стефана — Больцмана для теплообмена излучением

$$q_{rw}(T_w) = \sigma A_{\text{eff}} (T_{\text{rad}}^4 - T_w^4) = \sigma A_{\text{eff}} T_{\text{rad}}^4 (1 - T_w^4 / T_{\text{rad}}^4), \quad (9)$$

где эффективная функция радиационных параметров A_{eff} для оптически серых сред определяется по формулам из [7]. В частном случае

$T_{p,}/T_{rad} < 0,5$ величину $q_{rw} = \sigma A_{eff} T_{rad}^4$ можно считать постоянной (с погрешностью менее 6 %).

Отметим, что в рамках однотемпературной и одномерной модели для учета влияния развитой поверхности на гетерогенные процессы вокруг зерен ПХА в уравнения (1), (4) и (7) введена удельная поверхность S_o/V_o . Принимая во внимание поправки из [1], она для частиц сферической формы равна $\approx 2/\bar{R}_o$. Аналогичным образом S_o/V_o может быть определено для зерен окислителя различных размеров и конфигурации (цилиндр, пластина).

В уравнениях (1)–(4), условиях однозначности (5)–(7) и в выражениях (8), (9) приняты следующие обозначения: t, y, T — время, поперечная координата и температура; $\eta = \frac{\rho_b - \rho}{\rho_b - \rho_i}$ — степень (глубина) фазового превращения компонентов; ρ — плотность; R — универсальная газовая постоянная; φ — объемная доля; c_p, λ, a — теплоемкость, коэффициенты тепло- и температуропроводности; S, V — поверхность и объем; E, Q, R_o, n — энергия активации, тепловой эффект, предэкспонент и порядок экзо- и эндотермических реакций; q, ν — тепловой эффект и порядок гетерогенной реакции; L, p_o, r — энергия активации, предэкспонент и теплота испарения; A_o — коэффициент испарения (аккомодации); p, p_a — давление и атмосферное давление; C — массовая концентрация; M — молекулярная масса; σ — постоянная Стефана — Больцмана; α_x — коэффициент теплоотдачи вдоль продольной координаты; $x; C_p T$ — энтальпия; U_s — скорость горения, $Q_{f,w}$ — интегральный тепловой поток от газофазного пламени. Индексы: s — твердое тело, f — горючее-связующее, o — твердый окислитель, e — внешняя среда, ew — газовый зазор вокруг зерна окислителя, w — гетерогенное, v — поверхностное, b — начальное, t — конечное, f — пламя, rad — излучающая стенка, $*$ — характерное, ws — гетерогенное вокруг зерна ПХА, eff — эффективное, r — лучистое, ign — зажигание, abs — поглощенное, $comb$ — горение, g — газ.

Запишем выражения для теплофизических характеристик в следующем виде:

объемная теплоемкость твердого тела¹

$$\rho_s c_{ps} = \varphi_o c_{po} \rho_o + \varphi_f \rho_f c_{pf}, \quad (10)$$

коэффициент теплопроводности твердого тела

$$\lambda_s = \varphi_o \lambda_o + \varphi_f \lambda_f, \quad (11)$$

коэффициент теплопроводности продуктов в газовой фазе

$$\lambda_g = 23 \cdot 10^{-4} \sqrt{0,5(T_f + T_{sb})}. \quad (12)$$

Уменьшение интенсивности конвективного теплообмена за счет вдува испаряющихся веществ в пограничный слой учитывается введением поправки $\Delta\alpha_x/\alpha_x$ на коэффициент теплоотдачи α_x в граничном условии (6):

$$\frac{\Delta\alpha_x}{\alpha_x} = \sum_{\xi} W_{\xi} (1 - \eta_{\xi w}) \exp\left(-\frac{b_{\xi} E_o}{RT_w}\right) \quad (\xi = v, o, f, ws). \quad (13)$$

Параметр W_{ξ} характеризует свойства газа в набегающем потоке и вдуваемых веществ в пограничный слой, а также конфигурацию и геометрические размеры реагирующего твердого тела. Поэтому конкретный вид выражений для W_{ξ} будет зависеть от выбора формул для α_x (см., например, [7, 8]).

¹Аналогично могут быть записаны выражения (10) и (11) для любого числа твердофазных компонентов.

Для определения потока тепла от пламени, поступающего на поверхность гетерогенной системы при воспламенении и горении, применим модель конкурирующих пламен [13, 17]. Тогда, используя эффективные высоты отдельно взятых пламен и массовые скорости горения, получим зависимости [13, 16, 17]

$$\xi_{fo} = (c_{pg}/\lambda_g)(\rho_o/\rho_s)m_s Y_{fo}^*, \quad \xi_f = (c_{pg}/\lambda_g)m_s Y_f^*,$$

$$\xi_{ff} = (c_{pg}/\lambda_g)(\rho_f/\rho_s)m_s Y_{ff}^*, \quad (14)$$

$$Y_{fo}^* = (\rho_o/\rho_s)(m_s/(m_{fo}\bar{p}_e^{\delta_{fo}})), \quad Y_f^* = m_s/(m_f\bar{p}_e^{\delta_f}) + 0,3\bar{D}_e,$$

$$Y_{ff}^* = m_s/(m_f\bar{p}_e^{\delta_f}) + 0,3/(8\bar{D}_e), \quad (15)$$

где

$$\bar{p}_e = p_e/p_a, \quad \bar{D}_e = 1,332\bar{R}_e, \quad m_s = \rho_s k_{os} \exp(-E_s/RT_{comb}),$$

$$m_{fo} = \rho_{fo} k_{fo} \exp\left(-\frac{E_o}{RT_{fo}}\right), \quad m_f = (\rho_f)^{n_f} k_{of} \exp\left(-\frac{E_f}{RT_f}\right). \quad (16)$$

Используя результаты работ [1, 16, 17] и учитывая (14)–(16), запишем выражение для интегрального теплового потока от газозаженного пламени

$$Q_{fw} = Y_f^*(\rho_f/\rho_s)Q_f \rho_{fw} \exp(-\xi_f). \quad (17)$$

Соответствующее выражение для объемной доли твердого окислителя, прореагировавшего в газовой фазе, запишется в виде

$$\varphi_f = \beta_f C_{fo} \left\{ \left(1 + C_f/C_o\right) + C_o \frac{1 - C_{fo} \rho_o Q_{fo} \exp(-\xi_{fo})}{C_{fo} \rho_f Q_f \exp(-\xi_f)} + \right.$$

$$\left. + C_f \frac{1 - C_{fo}}{C_{fo}} \left(1 + \frac{C_o}{C_f}\right) \frac{\rho_f Q_{ff} \exp(-\xi_{ff})}{\rho_f Q_f \exp(-\xi_f)} \right\}. \quad (18)$$

В (18) величина $\beta_f = 1 - \rho_s/\rho_o$, а концентрация C_{fo} определяется по модели конкурирующих пламен [1, 16, 17]

$$C_{fo} = (\dot{Y}_{fo}^* - Y_{ff}^*)/(0,4\bar{R}_e).$$

В уравнениях (10)–(18) приняты следующие обозначения: m — массовая скорость горения, Y^* , ξ — высота и безразмерная высота пламени, δ_{fo} , δ_f , n_f — порядки реакций газозажженных пламен [1, 13, 16, 17]. Индекс g означает принадлежность параметров газовой фазе.

Остановимся подробнее на определении концентрации окислительного компонента в газовом зазоре вокруг зерна окислителя и на поверхности горючего-связующего при окислении последнего за счет гетерогенной реакции n -го порядка [7, 8]. В начальные моменты времени, когда газовый зазор еще отсутствует (т.е. η_f и $\eta_o \rightarrow 0$), связующее окисляется за счет молекулярного кислорода из внешней среды на видимой плоской поверхности (поверхностные и объемные доли горючего и окислителя отождествляются). При образовании газового зазора окисление идет по всей поверхности вокруг зерна окислителя с соответствующей долей φ_{os} , а концентрация выхода кислорода при терморазложении окислителя может быть скорректирована с концентрацией катализатора.

Действительно, масс-спектроскопические исследования при горении гетерогенной системы (ПММА + ПХА) показали [14], что местом действия катализатора на интенсификацию процессов окисления связующего является конденсированная фаза. А это может происходить за счет увеличения концентрации кислорода в газовом зазоре при терморазложении ПХА в

присутствии катализатора. Например, введение Fe_2O_3 увеличивает выход кислорода при разложении ПХА, по данным [15], с 0,54 до 0,73. Таким образом, для учета этого эффекта в уравнения (1) и (4) при определении C_{ew} необходимо ввести долю выхода кислорода ν' , которая будет зависеть от процентного содержания и типа катализатора [14, 15]

$$C_{ew} = \nu' \varphi_{\alpha} C_{\alpha} + \varphi_{\beta} C_{\beta}$$

Считаем также, что доля продуктов терморазложения зерен окислителя φ_{fo} , реагирующих в газовой фазе [16, 17], изменяется незначительно за счет выгорания окислительного компонента (кислорода) C_{ew} в процессе гетерогенного окисления [11, 16]. Кроме того, это выгорание может компенсироваться поступлением окислителя из внешней среды при догорании продуктов газификации в конечном диффузионном пламени [1, 17] в соответствии с представлениями по модели конкурирующих пламен [17]. Рассмотренная кинетическая схема термоокислительной деструкции горючего-связующего позволяет рассчитать скорости терморазложения компонентов гетерогенной системы, а также учесть влияние катализаторов на протекающие процессы в конденсированной фазе.

Анализ работ [12, 18] показывает, что при построении математических моделей воспламенения и горения гетерогенных систем необходимо учитывать испарение компонентов [7, 10]. Для горючего-связующего оно идет через разрыв слабых связей макромолекул [12] в поверхностном слое полимера, а для твердого окислителя — через сублимацию [15] по закону Герца — Кнудсена — Ленгмюра [7, 10]. Обычно кинетические характеристики сублимации и разрыва макромолекул по слабым связям близки друг к другу. Поэтому, чтобы не загромождать модель, в граничном условии (7) записан один член, характеризующий брутто-процесс испарения с эффективными кинетическими параметрами. Их значения определяются через объемные доли компонентов так же, как и теплофизические характеристики (см. формулы (10) и (11)).

Безразмерная форма уравнений

Для общности анализа протекающих в гетерогенной и гетерофазной системах процессов сведем исходную систему уравнений к безразмерному виду. Поскольку теория размерностей и подобия не дает однозначного ответа на способ выбора характерных величин (масштабов), при их выборе используем энергетический подход [7] по наибольшему вкладу того или иного процесса в тепловыделение в конденсированной фазе. Учитывая это, все размеры задачи выразим через параметры реакции терморазложения твердого окислителя. Тогда исходная система уравнений примет вид

$$\frac{\partial \Theta_s}{\partial \tau} + Da_s \frac{\partial \Theta_s}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 \Theta_s}{\partial \xi^2} + \varphi_o \Delta_o (1 - \eta_o)^{n_o} \exp\left(\frac{\Theta_s}{1 + \beta \Theta_s}\right) - \varphi_f \Delta_f (1 - \eta_f)^{n_f} \exp\left(\frac{b_f \Theta_s}{1 + \beta \Theta_s}\right) + \varphi_{ws} \frac{\Delta_{ws} (1 - \eta_{ws})}{(1 + \beta \Theta_s)^{\nu}} \exp\left(\frac{b_w \Theta_s}{1 + \beta \Theta_s}\right), \quad (19)$$

$$\frac{\partial(\varphi_o \eta_o)}{\partial \tau} + Da_s \frac{\partial(\varphi_o \eta_o)}{\partial \xi} = \varphi_o \gamma_o \Delta_o (1 - \eta_o)^{n_o} \exp\left(\frac{\Theta_s}{1 + \beta \Theta_s}\right), \quad (20)$$

$$\frac{\partial(\varphi_f \eta_f)}{\partial \tau} + Da_s \frac{\partial(\varphi_f \eta_f)}{\partial \xi} = \varphi_f \gamma_f \Delta_f (1 - \eta_f)^{n_f} \exp\left(\frac{b_f \Theta_s}{1 + \beta \Theta_s}\right), \quad (21)$$

$$\frac{\partial(\varphi_{ws} \eta_{ws})}{\partial \tau} = \varphi_{ws} \frac{\gamma_{ws} \Delta_{ws} (1 - \eta_{ws})}{(1 + \beta \Theta_s)^{\nu}} \exp\left(\frac{b_w \Theta_s}{1 + \beta \Theta_s}\right) \quad (22)$$

с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned} \tau = 0: \Theta_s = \Theta_{sb}, \eta_o = \eta_f = \eta_{ws} = 0, \\ \xi = \infty: \Theta_s = \Theta_{sb}, \eta_o = \eta_f = \eta_{ws} = 0, \partial\Theta_s/\partial\xi = 0, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \xi = 0: -\frac{\partial\Theta_s}{\partial\xi} = \text{Nu}_x \left(1 - \frac{\Delta\alpha_x}{\alpha_x} \right) (\Theta_e - \Theta_w) + \bar{q}_{rw}(\Theta_w) + \left(\frac{\varphi_c}{\gamma_c} \right) Da_s H_{ow} - \\ - \left(\frac{\varphi_f}{\gamma_f} \right) Da_s H_{fw} + \frac{1}{\gamma_f} \frac{\partial(\varphi_f \eta_{fw})}{\partial\tau} - \frac{1}{\gamma_o} \frac{\partial(\varphi_o \eta_{ow})}{\partial\tau}, \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\frac{\partial(\varphi_f \eta_{fw})}{\partial\tau} = \varphi_f \gamma_f \Delta_f \frac{(1 - \eta_{fw})}{(1 + \beta\Theta_w)^2} \exp\left(\frac{b_f \Theta_w}{1 + \beta\Theta_w}\right), \quad (25)$$

$$\frac{\partial(\varphi_o \eta_{ow})}{\partial\tau} = \varphi_o \gamma_o \Delta_o \frac{(1 - \eta_{ow})}{(1 + \beta\Theta_w)^{0.5}} (1 - \bar{p}_{ow}) \exp\left(\frac{b_o \Theta_w}{1 + \beta\Theta_w}\right). \quad (26)$$

Здесь приняты следующие обозначения масштабов, безразмерных переменных и параметров (комплексов и симплексов): $\tau = t/t_*$, $\xi = y/y_*$, $\Theta = E_o(T - T_*)/(RT_*)$ — время, координата и температура; $t_* = E_o(T - T_*)/(RT_*)$ — время, $y_* = a_s t_*$, $q_* = \lambda_s RT_*^2/(y_* E_o)$, T_* — масштабы времени, длины, теплового потока и температуры; $\bar{q}_{rw} = q_{rw}/q_*$ — лучистый тепловой поток; $\beta_x, \beta = RT_*/E_o$, $b_z = E_z/E_o$, $H_{ow} = h_{ow}/Q_o$, $H_{fw} = h_{fw}/Q_f$, $\gamma_z = c_{ps} \rho_s RT_*^2/(\rho_z Q_z E_o)$ ($z = o, f, o, f, ws$) — параметры; $\text{Nu}_x = \alpha_x y_*/\lambda_s$ — коэффициент теплоотдачи вдоль координаты x ;

$$\begin{aligned} \Delta_f &= \rho_f Q_f k_{of} (\rho_o Q_o k_{oo})^{-1} \exp[(E_o - E_f)/RT_*], \\ \Delta_{ws} &= 2R_o^{-1} (qk_o)_w (\rho_s C_{sw})^v (\rho_o Q_o k_{oo})^{-1} \exp[(E_o - E_w)/RT_*], \\ \Delta_o &= \frac{2}{R_o} \frac{A_o}{\gamma_o} \frac{\rho_s c_{ps} RT_*}{\sqrt{2\pi RT_*/M_o}} \frac{RT_*^2}{E_o} (\rho_o Q_o k_{oo})^{-1} \exp(E_o/RT_*), \\ \Delta_f &= \left[\frac{Y_f^*}{y_*} \exp(-\xi_f) \right] \frac{\rho_f Q_f k_{of} \rho_{f*}}{\rho_o Q_o k_{oo}} \exp\left(\frac{E_o - E_f}{RT_*}\right) \end{aligned}$$

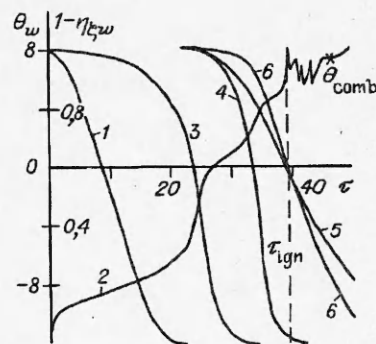
— параметры, характеризующие интенсивности реакций терморазложения горючего-связующего, гетерогенного окисления, испарения компонентов системы с развитой поверхности и тепловыделение на поверхности за счет газофазных реакций при $n_f = 2$; $Da_s = y_* U_s/a_s$ — число Дамкеллера [10]; $\bar{p}_{ow} = (p_o/p_{ao})(c_{ow}/M_o \sum C_i/M_i) \exp(L_o/RT_w)$ — парциальное давление паров испаряющегося брутто-компонента на поверхности.

В уравнениях (19) — (21) и в граничном условии (24) число Da_s определялось через отношение механического времени $t_{\text{мех}}$ к характерному $t_x = a_s/U_s^2$. При этом за $t_{\text{мех}}$ бралось время прохождения волной горения характерного размера y_* , т.е. $t_{\text{мех}} = y_*/U_s$.

Результаты численных расчетов. Сравнение с экспериментом

Применением интегрального преобразования Лапласа аналогично [7, 8, 10], а также асимптотического метода вычисления несобственных интегралов по пространственной координате ξ , нестационарная задача (1) — (9) сведена к системе нелинейных интегральных уравнений типа Вольтерра.

Рис. 1. Динамика изменения температуры поверхности Θ_w (2) и степени превращения компонентов η_{zw} ; 1 — η_{ow} , 3 — η_{fw} , 4 — η_{ow} , 5 — η_{ws} , 6 — η_{fw} .



Численная реализация полученной системы проводилась методом итераций, изложенным в [7, 8, 10], с соответствующим тестированием. При этом вся задача разбивалась на две части. Первая решалась численно указанным методом для $Da_s < 0,1$, т.е. при малости конвективных членов в уравнениях (19)–(21) и на границе (24). Для оценки стационарной скорости горения U_s (вторая часть задачи) может быть использован подход [2, 3]. Для этого необходимо учесть все члены в уравнениях, отвечающие за тепловыделение на поверхности при стационарном распространении волны горения.

На рис. 1 приведены результаты численного расчета при следующих входных данных: $\Theta_{sb} = -11,2$, $\Theta_e = 13,35$, $Nu_x = 0,02624$, $\bar{q}_{rw} = 0,631$, $\beta = 0,052$, $\Theta_{rad} = 16,87$, $\varphi_o = 0,303$, $b_o = 0,4685$, $W_o = 5,0$, $\gamma_o = 0,1096$, $\Delta_o = 3491$, $\varphi_f = 0,1$, $n_f = 2$, $b_f = 0,3717$, $\gamma_f = 0,0608$, $\Delta_f = 79,98$, $n_f = 1$, $\varphi_f = 0,255$, $b_f = 0,9734$, $W_f = 5$, $\gamma_f = 0,1958$, $\Delta_f = 0,203$, $\varphi_o = 0,442$, $n_o = 1$, $W_o = 2$, $\gamma_o = 0,0368$, $\varphi_{ws} = 0,113$, $\nu = 0,33$, $b_w = 0,5044$, $\Delta_{ws} = 4,5$, $\gamma_{ws} = 0,0224$; $W_{ws} = 0$.

Как следует из рис. 1, при таком наборе исходных данных сначала испаряются продукты терморазложения горючего-связующего по слабым звеньям и сублимации окислителя (кривая 1), которые воспламеняются и сгорают в газовой фазе (рис. 1, 3). После завершения экзотермического превращения твердого окислителя (рис. 1, 4) наблюдается колебательный выход на режим стационарного горения $\Theta_{comb} \approx 7,4$. Данный пример иллюстрирует одну из возможных причин расхождения экспериментальных данных при определении времени зажигания τ_{ign} по появлению пламени и по методу «да — нет» [19, 20].

Для экспериментальной проверки работоспособности предложенной математической модели (1)–(9) использованы данные по зажиганию и горению модельного состава (ПММА + ПХА) при различном соотношении компонентов, представленные в [19]. Набор кинетических и теплофизических характеристик взят из работ [1, 7 — 9, 12 — 16, 18, 21]: $\rho_f = 1200$ кг/м³, $C_{pf} = 1,605$ кДж/(кг·К), $\lambda_f = 0,176$ Вт/(м·К), $n_f = 1,0$, $E_f = 110$ кДж/моль, $Q_f = 366$ кДж/кг, $k_{of} = 10^8$ с⁻¹, $\rho_o = 1900$ кг/м³, $C_{po} = 1,295$ кДж/(кг·К), $\lambda_o = 0,453$ Вт/(м·К), $E_o = 113$ кДж/моль, $n_o = 1,0$, $k_{oo} = 1,585 \cdot 10^8$ с⁻¹, $Q_o = 1200$ кДж/кг, $E_w = 57$ кДж/моль, $q_w = 3600$ кДж/кг, $k_{ow} = 2000$ (кг/(м²·с))·(м³/с), $\nu = 0,33$;

параметры сублимации ПХА: $L_o = 52,22$ кДж/моль, $M_o = 117,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $r_o = 2060$ кДж/кг, $k_{oo} = 4 \cdot 10^9$ (Дж·кг)^{0,5}/(м²·с), $n_o = 1,0$;

параметры разрыва слабых связей ПММА: $L_f = 54,5$ кДж/моль, $r_f = 545$ кДж/кг, $M_f = 0,1$ кг/моль, $C_{pf} = 0,26 \cdot C_f$, $A_o p_{oo} = 7,5 \cdot 10^8$ (Дж·кг)^{0,5}/(м²·с);

параметры реакций в к-фазе и в пламенах: $E_s = 66$ кДж/моль, $k_{os} = 12$ м/с, $E_{fo} = 65$ кДж/моль, $k_{of} = 1,1 \cdot 10^7$ с⁻¹, $T_{fo} = 1400$ К, $M_{fo} = M_{ff} = 0,036$ кг/моль, $E_f = 42$ кДж/моль, $k_{of} = 3,1 \cdot 10^6$ м³/(кг·с), $M_f = 41,7 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\delta_{fo} = \delta_f = 1,8$.

Теплоемкость газовой фазы постоянна и равна [9] $c_{pg} = 1,922$ кДж/(кг·К).

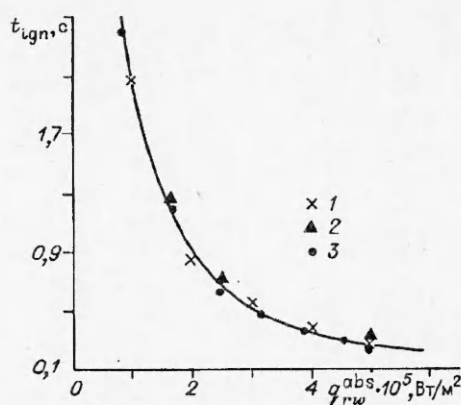


Рис. 2. Зависимость времени зажигания смеси ПММА + ПХА со стехиометрическим соотношением компонентов ($\chi = 1$) от величины поглощенного лучистого потока при $p_e = 0,1$ МПа и $C_e = 0,23$.

1 — расчет по (1) — (9), 2 — расчет по брутто-реакции, 3 — эксперимент [19].

На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные зависимости t_{ign} от величины поглощенного радиационного теплового потока q_{rw}^{abc} при стехиометрическом соотношении компонентов χ . В качестве критерия зажигания при определении t_{ign} взято время достижения темпера-

туры горения T_{comb} . Расчеты показали хорошее согласие с экспериментом [19], а влияние гетерогенной реакции окисления (эксперименты проводились в воздухе) оказалось незначительным (менее 1 %). Там же приведены результаты расчетов по простейшей модели с использованием одной твердофазной брутто-реакции (классический подход [4]), параметры которой определены через характеристики и объемные доли исходных компонентов. Расхождение не превышает ~10 %, что указывает на правомерность использования таких моделей в теории воспламенения гетерогенных систем при $\chi = 1$.

Рассмотрим гетерогенные смеси, когда $\chi \neq 1$. Экспериментами [19] установлено, что нестехиометрическое соотношение компонентов оказывает значительное влияние на время t_{ign} при зажигании постоянным тепловым потоком. Этот факт, а также влияние размеров зерен ПХА [19] не могут быть описаны в рамках простейших моделей, что подтверждается результатами расчетов на рис. 3. Здесь зависимости t_{ign} от концентрации окислителя C_o имеют минимум в области стехиометрии $\chi = 1$, а при $\chi \leq 1$ время зажигания возрастает в ~1,9 раза. Увеличение зерен ПХА в 3,5 раза приводит к росту t_{ign} до ~30 %, причем наибольшая разница достигается в области стехиометрии $\chi = 1$. Разброс расчетных точек по простейшей модели (2) носит хаотический характер и не отражает опытных закономерностей [19].

В связи с разработкой воспламенительных устройств с повышенным окислительным потенциалом в поджигающем потоке представляет практический интерес исследовать влияние окислительной среды на характеристики зажигания смесевых составов с различными χ . С этой целью были проведены специальные эксперименты по зажиганию прессованных образцов из ПММА + ПХА с $\bar{R}_o \approx 65 \div 85 \cdot 10^{-6}$ м, методика приготовления которых аналогична [19]. Эксперименты проведены на установке радиационно-конвективного нагрева, описанной в [7, 8].

На рис. 4 показана типичная осциллограмма $T_w(t)$ при нестационарном нагреве и зажигании гетерогенных смесей ПММА + ПХА. Образцы зажигались в потоке технически чистого кислорода ($C_e = 0,98$) с $T_e = 1080$ К. Представленные $T_w(t)$ качественно подтверждают поведение кривых разогрева и зажигания, полученных численным расчетом (см. рис. 1).

Рис. 3. Зависимость времени зажигания от концентрации ПХА при $q_{rw}^{abs} = 1,7724 \cdot 10^5$ Вт/м². 1 — расчет по модели (1) — (9); 2 — расчет по брутто-реакции; 3, 4 — эксперимент [19] (3 — ПХА, $\bar{R}_o \approx 175 \cdot 10^{-6}$ м; ПММА, $\bar{R}_f \approx 50 \cdot 10^{-6}$ м; 4 — ПХА, $\bar{R}_o \approx 50 \cdot 10^{-6}$ м; ПММА, $\bar{R}_f \approx 50 \cdot 10^{-6}$ м).

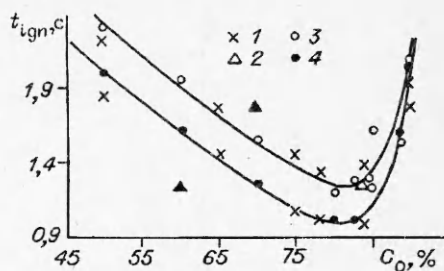


Рис. 4. Осциллограмма записи температуры поверхности от времени образца из ПММА + ПХА.

Для количественного согласования выполнена серия расчетов с $\chi = 0,5, 0,8$ и $1,0$. Увеличение C_e и χ приводит к уменьшению t_{ign} (рис. 5), причем расхождение с экспериментом не превышает $\sim 4\%$.

Проанализируем с помощью предложенной модели зависимости $t_{\text{ign}}(p_e)$ и $t_{\text{ign}}(C_e)$ при воздействии на модельный состав ПММА + ПХА лучистым потоком $q_{\text{ext}}^{abc} = 1,7724 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$ [19]. Из опытных данных известно, что p_e и C_e существенно влияют на зажигание гетерогенных систем на основе ПХА до $p_e \leq 2 \text{ МПа}$. На рис. 6 приведены результаты расчетов $t_{\text{ign}} = f(p_e, C_e)$ для стехиометрической смеси ПММА + ПХА с привлечением экспериментальных данных из [21]. Обнаружена сильная зависимость $t_{\text{ign}}(p_e)$ в том же диапазоне изменения p_e , что и в [21]. В то же время отсутствует влияние окислительной атмосферы в отличие от [20], где в качестве критерия зажигания взято появление видимого пламени (вспышка) в газовой фазе. Как следует из рис. 1, 3, вспышка происходит раньше, чем температура поверхности станет близка к температуре горения. Наличие кислорода в окружающей среде интенсифицирует процессы воспламенения в газовой фазе, что и приводит к уменьшению t_{ign} в [20]. Неучет этого фактора в моделях не позволяет, по-видимому, многим теориям (см., например, [22]) объяснить расхождение результатов расчетов с данными эксперимента при воздействии на смесевой состав лучистыми потоками $q_{\text{ext}}^{abc} > 10^6 \text{ Вт/м}^2$ [20, 22].

Проведенные расчеты показали, что предложенную модель можно с хорошей точностью использовать при проектировании гетерогенных систем с заданными свойствами в широком диапазоне изменения параметров внешнего воздействия.

В заключение остановимся на методике определения времени зажигания по критерию «да — нет» [6, 20]. Неудобство использования этого критерия в исследованиях анализировалось в [6]. Действительно, чтобы получить нужное значение t_{ign} , необходимо провести по меньшей мере два варианта расчетов. Ситуация усугубляется еще и тем, что появление светящегося пламени с возможным переходом к стационарному горению при отключении внешнего источника сопровождается сильными нестационарностями (см. рис. 1), в том числе и погасанием [6]. Кроме того, возможно и вторичное самовоспламенение за счет тепла, аккумулированного в прогретом слое топлива. Это справедливо как для одно- [23, 24], так и для многокомпонентных гетерогенных систем. В качестве примера на рис. 7 приведены расчетные кривые $\Theta_w(\tau)$, $\eta_{fw}(\tau)$ и $\eta_{ow}(\tau)$ для различных моментов отключения τ_{swit} внешнего источника лучистого нагрева. Серия кривых 1 соответствует одно-, а 2 — двухкомпонентному топливу. Расчеты проведены по данным работы [6]

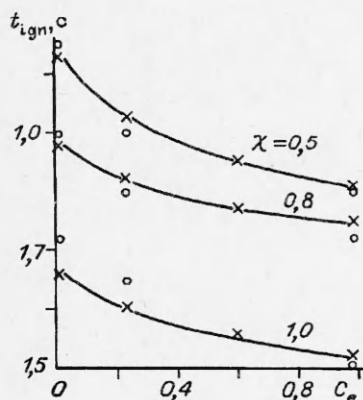
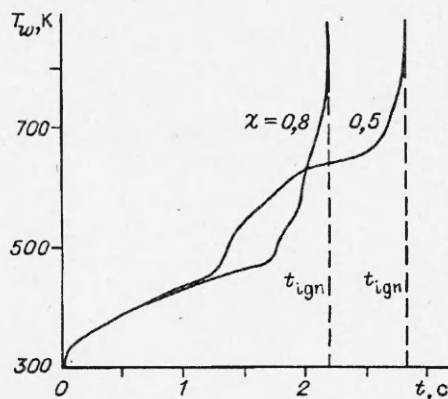


Рис. 5. Зависимость времени зажигания от концентрации кислорода в потоке газа для различных смесевых составов ПММА + ПХА; $T_e = 1200 \text{ К}$, $T_{\text{зад}} = 1330 \text{ К}$, $A_{\text{eff}} = 0,53$, $\beta_x = 600 \text{ с}^{-1}$, $p_e = 0,1 \text{ МПа}$.
x — расчет по (1) — (9), 0 — эксперимент.



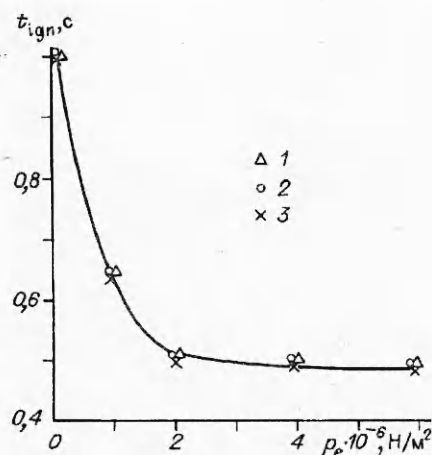


Рис. 6. Зависимость $t_{\text{ign}}(p_e)$ при зажигании лучистым потоком ПММА + ПХА ($\gamma = 1$, $R_o = 27,5 \cdot 10^{-6}$ м).
 C_e : 1 — 0,2 — 0,23, 3 — 0,98.

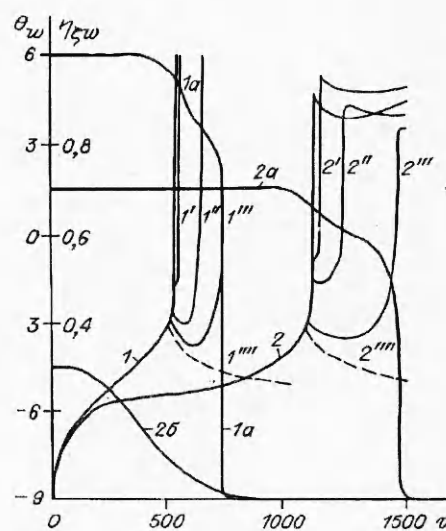


Рис. 7. Расчетные зависимости $\Theta_w(\tau)$, $\eta_{ow}(\tau)$ (1a, 2a) и $\eta_{fw}(\tau)$ (2б) при импульсном подводе тепла q_{rw} с различными $\tau_{\text{откл}}$. Кривые воспламенения: 1 — 530, 1' — 520, 1'' — 510, 1''' — 505; 2 — 1150, 2' — 1140, 2'' — 1130, 2''' — 1113; кривые погасания: 1'''' — 500, 2'''' — 1110.

при $q_{rw} = 0,203$. Видно, что незначительная ошибка во времени отключения $\Delta\tau \sim 40$ приводит к погрешности в определении t_{ign} по критериям «да — нет» до $\sim 30\%$. В связи с этим предпочтение при качественном и количественном анализе необходимо отдавать данным, полученным с помощью микротермопарной методики [7, 14, 19], с одновременным проведением тестовых расчетов по предложенной выше математической модели.

Выводы

1. Предложена математическая модель многокомпонентного реагирующего твердого тела, позволяющая изучать процессы воспламенения смесевых систем при нестационарном тепло- и массообмене.
2. Новыми элементами модели является учет испарения и гетерогенного взаимодействия между компонентами вокруг зерна ПХА с эффективным радиусом $\bar{R}_e$, а также интегрального тепловыделения от газофазных реакций через эффективные высоты отдельно взятых пламен.
3. Предложенная модель апробирована на смесевой системе ПММА + ПХА. Получены зависимости времени зажигания от величины падающих тепловых потоков, компонентного состава и параметров внешней среды.
4. Проанализированы возможные ошибки при экспериментальном определении времени зажигания гетерогенных систем. В частности, по методу «да — нет» они могут достигать $\sim 30\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Зырянов В.Я. и др. Моделирование процессов горения твердых топлив. — Новосибирск: Наука, 1985. — 182 с.
2. Струнин В.А., Манелис Г.Б. Механизм горения смесевых твердых топлив // ФГВ. — 1979. — 15, № 5. — С. 24—33.
3. Новожилов Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. — М.: Наука, 1973. — 176 с.

4. Вилунов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 190 с.
5. Саммерфилд М., Сатерленд Г.С., Узбб М.Дж. и др. Механизм горения топлив на перхлорате аммония // Исследование ракетных двигателей на твердом топливе: Пер. с англ. / Под ред. И.Н. Козловского. — М.: ИЛ, 1963. — С. 104—129.
6. Глотов О.Г., Зарко В.Е. Численное моделирование зажигания конденсированного вещества с независимыми эндо- и экзотермическими реакциями // ФГВ. — 1984. — 20, № 4. — С. 3—10.
7. Исаков Г.Н. Моделирование стационарных процессов тепломассопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. — Томск: Изд-во ТГУ, 1988. — 234 с.
8. Исаков Г.Н., Касьянов Г.С. Колебательные режимы зажигания реагирующих веществ при сложном тепломассообмене // ПМТФ. — 1988. — № 3. — С. 129—137.
9. Кумар М., Уиллс Дж.Э., Кулкарни А.К. и др. Полная модель воспламенения смешанного ракетного топлива на основе перхлората аммония // Аэрокосмическая техника. — 1985. — 3, № 1. — С. 36—47.
10. Алексеев Б.В., Гришин А.М. Физическая газодинамика реагирующих сред. — М.: Высш. шк., 1985. — 464 с.
11. Hermance C.E. A model of composite propellant combustion surface heterogeneity and heat generation // AIAA J. — 1966. — 4, N 9. — P. 160—171.
12. Lengell G. Thermal degradation kinetics and surface pyrolysis of vinyl polymers // Ibid. — 1970. — 8, N 11. — P. 1989—1996.
13. Cohen N.S., Strand L.D. An improved model for the combustion of AP composite propellants // Ibid. — 1982. — 20, N 12. — P. 1739—1746.
14. Коробейничев О.П., Зенин А.А., Терещенко А.Г. и др. Исследование структуры волны горения смешанных систем на основе ПХА, ПММА и катализатора с помощью масс-спектрометрической и термопарной методик // ФГВ. — 1977. — 13, № 3. — С. 335—342.
15. Джейкобс Р.В.М., Уайтехид Х.М. Разложение и горение перхлората аммония // Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения ПХА / Пер. с англ. — Новосибирск: Наука, 1970. — С. 5—141.
16. Isakov G.N. The mathematical model of ignition and combustion heterogeneous systems // Research on the processes of combustion, explosions and modelling of fires / Proceedings Russ. — Japan. Sympos. — Khabarovsk, 1972. — P. 144—150.
17. Бекстед М.В., Дерр Р.Л., Прайс К.Ф. Модель горения смешанного ТРТ, базирующаяся на нескольких типах пламен // Ракетная техника и космонавтика. — 1970. — 8, № 12. — С. 107—117.
18. Jacobs P.W.M., Powling J. Role of sublimation in the process for the combustion of AP composite propellants // Combust. Flame. — 1969. — 13, N 1. — P. 71—81.
19. Аверсон А.Э., Кругликов Ю.Н., Христофоров А.В. Зажигание и горение модельного состава ПХА + ПММА при различном соотношении компонентов // Физика горения и методы ее исследования: Межвуз. сб. — Чебоксары: Изд-во ЧГУ, 1981. — С. 120—129.
20. Кузнецов В.Т., Марусин В.П., Скорик А.И. К вопросу о механизме зажигания гетерогенных систем // ФГВ. — 1974. — 10, № 4. — С. 526—529.
21. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. — М.: Химия, 1977. — 320 с.
22. Вилунов В.Н., Дик И.Г., Зурер А.Б. К теории зажигания гетерогенных систем лучистой энергией // ФГВ. — 1988. — 24, № 4. — С. 3—10.
23. Price E.W., Bradley H.N., Dehority G.L. et al. Theory of ignition of solid propellants // AIAA J. — 1966. — 4, N 9. — P. 1153—1181.
24. Ассовский И.Г., Истратов А.Г., Лейпунский О.И. О самовоспламенении конденсированного вещества // Докл. АН СССР. — 1978. — 239, № 3. — С. 625—628.

634005, г. Томск,
НИИПММ

Поступила в редакцию 21/X 1993,
после доработки — 7/XII 1993

УДК 536.46

О.Б. Ковалев

АДИАБАТИЧЕСКИЙ МЕТОД В ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ГАЗЕ

Получено приближенное решение задачи о воспламенении металлических частиц в газе, математическая постановка которой осложнена наличием нелинейного кинетического закона окисления металла. Дается аналитическое выражение для задержки воспламенения, структурно подобное полуэмпирической зависимости Фридмана — Мачека. Численные расчеты хорошо согласуются с аналитическим решением.

© О.Б. Ковалев, 1994.