

13. Takahashi F., Dryer F. L., Williams F. A. Intern. Symp. Comb., Munich, Aug. 3—8, 1986.— Munich, 1986.
14. Antaki P., Williams F. A. Comb. Flame, 1987, 67, 1, 1.
15. Choudhury P. I., Gerstein M. Acta Astronaut., 1987, 15, 5, 253.
16. Sandhu S. S., Hess E. A. World Congr. III Chem. Eng. Tokyo, Sept. 2—25, 1986.
17. Воржев Ю. И. Двигателестроение, 1986, 12, 30.

г. Харьков

Поступила в редакцию 23/I 1989,
после доработки — 21/VI 1989

УДК 536.533

Т. А. Боднарь

ТЕПЛОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛОСКИХ, ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ И СФЕРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ К-ФАЗЫ

В работе [1] исследована классическая задача тепловой устойчивости бесконечной пластины реакционноспособной конденсированной фазы (к-фазы) методом проекций [2]. Ниже данный метод распространен на пластины конечных размеров, цилиндрические и сферические образцы к-фазы.

Для образца реакционноспособного вещества произвольной формы уравнение теплопроводности имеет вид [3]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T + Q z c^{-1} \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, К; t — время, с; κ — температуропроводность, м²/с; Q — тепловой эффект реакций к-фазы, отнесенный к единице массы, Дж/кг; z — предэкспонент, с⁻¹; E — энергия активации, Дж/моль; c — удельная теплоемкость, Дж/(кг · К); R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); Δ — оператор Лапласа, записанный в соответствующей системе координат x_i ($i = 1, 2, 3$).

Начальное и граничное условия уравнения (1) отражают однородность распределения температуры по объему образца v в начальный момент времени

$$T(v, t = 0) = T_0 \quad (2)$$

и постоянство температуры на поверхности образца s с истечением времени

$$T(s, t) = T_0, \quad 0 \leq t < \infty. \quad (3)$$

Используя в качестве характеристической начальную температуру T_0 и переходя к безразмерным переменным, определяемым соотношениями [4] $\Theta = E(T - T_0)/RT_0^2$, $\tau = t/t_a$, $\eta_i = x_i/x_a$, $i = 1, 2, 3$, где $t_a = cRT_0^2(EQz)^{-1} \exp(E/RT_0)$, $x_a = (\kappa t_a)^{0.5}$, можно записать (1) — (3) в виде

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \Delta \Theta + \exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)), \quad (4)$$

$$\Theta(\bar{v}, 0) = 0, \quad \Theta(\bar{s}, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0. \quad (5)$$

Здесь $\beta = RT_0/E$; $\bar{v}$, $\bar{s}$ — объем и поверхность образца как функции от безразмерных координат η_i ($i = 1, 2, 3$).

Следуя методу [2], представим второе слагаемое в правой части (4) в виде ряда по степеням Θ

$$\exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Theta^n, \quad (6)$$

$$a_n = \frac{1}{n!} \frac{\partial}{\partial \Theta^n} \exp(\Theta/(1 + \beta\Theta))|_{\Theta=0}$$

и определим операторы

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \Delta \Theta + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \Theta^n = F(\mu, \Theta), \quad (7)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \Delta \Theta + a_1 \Theta = \frac{\partial F(0, 0)}{\partial \Theta} \Theta + \mu \frac{\partial^2 F(0, 0)}{\partial \Theta \partial \mu} \Theta, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial F(0, 0)}{\partial \Theta} \Theta + \mu \frac{\partial^2 F(0, 0)}{\partial \Theta \partial \mu} \Theta + \Delta(\mu, \varepsilon) + \sum_{n \geq 2}^{\infty} a_n \Theta^n = G(\mu, \Theta, \Delta) \quad (9)$$

(μ — параметр из интервала, содержащего нуль; $\Delta(\mu, \varepsilon) = a_0$, ε — амплитуда). Уравнение (9) — это не что иное, как запись (4) с учетом (6), (8). Анализ устойчивости решения данного уравнения с условиями (5) включает три этапа.

1. Анализ устойчивости нулевого решения, который сводится к решению задачи типа Штурма — Лиувилля по определению собственных значений σ_n , $n = 1, 2, \dots$ оператора (8) с условиями (5). Если максимальное значение $\sigma_{\max} = \sigma_n$ из ряда $1 \leq n < \infty$ меньше нуля, то нулевое решение устойчиво. $\sigma_{\max}$ отождествляется с параметром μ , и условие устойчивости нулевого решения записывается в виде

$$\mu = \sigma_{\max} \leq 0. \quad (10)$$

Знак равенства ($\mu = 0$) в (10) соответствует границе, разделяющей область решений на зоны устойчивости и неустойчивости.

2. Устойчивость бифуркационного решения. На данном этапе определяются собственный y и сопряженный к нему y^* векторы, соответствующие значению $\sigma_{\max}$, амплитуда ε , представляющая скалярное произведение $\varepsilon = \langle \Theta, y^* \rangle$, и строится решение (7) в виде рядов по степеням амплитуды ε

$$\Theta(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \Theta_n \varepsilon^n, \quad \mu(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \mu_n \varepsilon^n. \quad (11)$$

Подстановка (11) в (7) и отождествление членов при одинаковых степенях ε до второго порядка включительно приводит к системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(0, 0)}{\partial \Theta} \Theta_1 &= 0, \\ \frac{\partial F(0, 0)}{\partial \Theta} \Theta_2 + 2\mu_1 \frac{\partial^2 F(0, 0)}{\partial \Theta \partial \mu} \Theta_1 + \frac{\partial^2 F(0, 0)}{\partial \Theta^2} \Theta_1^2 &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Последовательное решение системы (12) с учетом выражений

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(0, 0)}{\partial \Theta} \langle \Theta_2, y^* \rangle &= 0, \\ 2\mu_1 \frac{\partial^2 F(0, 0)}{\partial \Theta \partial \mu} \langle \Theta_1, y^* \rangle + \frac{\partial^2 F(0, 0)}{\partial \Theta^2} \langle \Theta_1^2, y^* \rangle &= 0, \end{aligned}$$

вытекающих из альтернативы Фредгольма, дает

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= y, \\ \mu_1 &= -a_2 \langle \Theta_1^2, y^* \rangle / \langle \Theta_1, y^* \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Граница устойчивости бифуркационного решения в плоскости (μ, ε) записывается в виде

$$\mu = \mu_1 \varepsilon. \quad (14)$$

Для определения границы устойчивости в плоскости физических параметров используется условие нормировки $\varepsilon = 1$, что дает

$$\mu - \mu_1 = 0, \quad (15)$$

где μ, μ_1 определяются из (10), (13).

3. Устойчивость решения, разрушающего бифуркацию. Первоначальная задача (4), (5) (или соответствующая ей (9), (5)) содержит дефект $a_0 \neq 0$, разрушающий бифуркационное решение. Поэтому граница тепловой устойчивости рассматриваемого образца к-фазы должна быть определена из анализа решения (9). Существование стационарного решения (9) относительно $\Delta(\mu, \varepsilon)$ гарантируется теоремой о неявной функции и неравенством $\langle \partial G(0, 0, 0) / \partial \Delta, y^* \rangle \neq 0$, справедливым для любых $y^* \neq 0$.

Двукратное дифференцирование $G(\mu, \Theta, \Delta)$ по μ, ε в точке $(\mu, \varepsilon) = (0, 0)$ с последующим применением альтернативы Фредгольма дает первые два ненулевых члена ряда Тейлора в разложении $\Delta(\mu, \varepsilon)$ по степеням μ, ε

$$\Delta(\mu, \varepsilon) = - \left(\frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial^2 G(0, 0, 0)}{\partial \Theta^2} \Theta_1^2, y^* \right\rangle \varepsilon^2 + \left\langle \frac{\partial^2 G(0, 0, 0)}{\partial \Theta \partial \mu} \Theta_1, y^* \right\rangle \mu \varepsilon \right) \left(\left\langle \frac{\partial G(0, 0, 0)}{\partial \Delta}, y^* \right\rangle \right)^{-1},$$

откуда

$$\Delta(\mu, \varepsilon) = -(a_2 \langle \Theta_1^2, y^* \rangle \varepsilon^2 + a_1 \langle \Theta_1, y^* \rangle \mu \varepsilon) (\langle a_0, y^* \rangle)^{-1}. \quad (16)$$

Уравнение (16) определяет границу устойчивости решения (9) в плоскости (μ, ε) . Условие нормировки $\varepsilon = 1$ позволяет записать выражение

$$\Delta(\mu, 1) \langle a_0, y^* \rangle + a_2 \langle \Theta_1^2, y^* \rangle + a_1 \langle \Theta_1, y^* \rangle \mu = 0, \quad (17)$$

определяющее границу устойчивости в плоскости физических параметров. Здесь необходимо отметить, что выражения (14)–(17), определяющие границу устойчивости, справедливы лишь в том случае, если собственные значения σ_n ($n = 1, 2, \dots$) — простые.

Рассмотрим некоторые образцы к-фазы конкретных геометрических форм.

Прямоугольный параллелепипед, занимающий пространство $0 \leq x_i \leq L_i$ ($i = 1, 2, 3$). Здесь

$$\Delta \Theta = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta_i^2},$$

а условия (5) записываются так: $\Theta(\eta_i, 0) = 0$, $\Theta(0, \tau) = \Theta(\alpha_i \delta, \tau) = 0$, $0 \leq \eta_i \leq \alpha_i \delta$, где $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = L_2/L_1$, $\alpha_3 = L_3/L_1$, $2\delta = L_1/x_a$, δ^2 — параметр Франк-Каменецкого.

В данном случае выражение (8) запишем так:

$$\sigma_{\max} = \sigma_1 = \alpha_1 - \frac{\pi^2}{4\delta^2} \sum_{i=1}^3 \alpha_i^{-2}.$$

Значению σ_1 соответствуют собственные

$$y = \prod_{i=1}^3 \sin \pi (2\alpha_i \delta)^{-1} \eta_i$$

и сопряженный к нему

$$y^* = \delta^{-3} \prod_{i=1}^3 \alpha_i^{-1} \sin \pi (2\alpha_i \delta)^{-1} \eta_i$$

векторы. Подставляя полученные выражения для σ_1, y, y^* в (10), (14)–(17), получим границы устойчивости решений: нулевого

$$4a_1 \delta^2 - \pi^2 \sum_{i=1}^3 \alpha_i^{-2} = 0, \quad (18)$$

бифуркационного в плоскостях (μ, ε) и (δ^2, β)

$$27\pi^3 \mu + 256(1 - 2\beta) \varepsilon = 0, \quad (19)$$

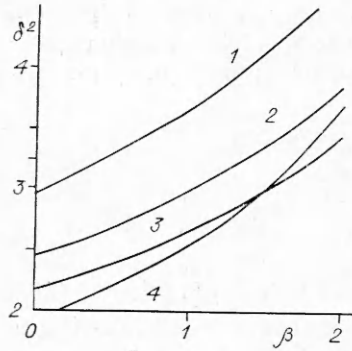
$$4\delta^2 (27a_1 \pi^3 + 256(1 - 2\beta)) - 27\pi^5 \sum_{i=1}^3 \alpha_i^{-2} = 0, \quad (20)$$

решения, разрушающего бифуркацию, в плоскостях (μ, ε) и (δ^2, β)

$$27\pi^3\mu\varepsilon + 256(1 - 2\beta)\varepsilon^2 + 1728a_0 = 0, \quad (21)$$

$$4\delta^2(27a_1\pi^3 + 256(1 - 2\beta) + 1728a_0) - 27\pi^5 \sum_{i=1}^3 \alpha_i^{-2} = 0. \quad (22)$$

Подставив в (18)–(22) $\alpha_i = 1$ ($i = 1, 2, 3$), получим выражения, определяющие границу тепловой устойчивости куба. Результаты расчета



критического значения δ^2 как функции от β по формуле (22) для куба приведены на рисунке (кривая 3): в точке $\beta = 0$ $\delta^2(0) = 2,20$. Погрешность определения данного параметра по сравнению с точным значением $\delta_*^2(0) = 2,52$ [3] составляет $\sim 13\%$. Сопоставление расчетов $\delta^2(\beta)$ по (22) с численными результатами [5] показывает, что на интервале $0 \leq \beta \leq 0,05$ максимальная погрешность расчетов по (22) составляет $\sim 17\%$.

Цилиндр, занимающий пространство $0 \leq x_1 \leq r$, $0 \leq x_2 \leq L$, где r — радиус цилиндра, L — его длина. Для цилиндра имеем

$$\Delta\Theta = \frac{1}{\eta_1} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \left(\eta_1 \frac{\partial \Theta}{\partial \eta_1} \right) + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta_2^2},$$

где $0 \leq \eta_1 \leq \alpha_1\delta$; $0 \leq \eta_2 \leq \alpha_2\delta$; $\alpha_1 = 1$; $\alpha_2 = r^{-1}L$; $\delta = r/x_a$. При условиях $\Theta(\eta_i, 0) = 0$, $\Theta(\eta_1 = 0, \tau) < \infty$, $\Theta(\eta_2 = 0, \tau) = \Theta(\alpha_i\delta, \tau) = 0$ ($i = 1, 2$) находим максимальное собственное значение оператора (8) и соответствующий ему собственный вектор:

$$\sigma_1 = a_1 - \delta^{-2}(\nu_1^2\alpha_1^{-2} + \pi^2\alpha_2^{-2}),$$

$$y = I_0(\nu_1(\alpha_1\delta)^{-1}\eta_1) \sin \pi(\alpha_2\delta)^{-1}\eta_2,$$

$I_0(\eta)$ — функция Бесселя первого рода нулевого порядка; $\nu_1 = 2,40$ — минимальный корень трансцендентного уравнения $I_0(\nu_1) = 0$. Поскольку цилиндрические функции ортогональны на интервале $0 \leq \eta_1 \leq \alpha_1\delta$ с весом η_1 , в качестве сопряженного вектора к вектору y следует брать

$$y^* = 2\eta_1(\alpha_2\delta)^{-1}I_0(\nu_1(\alpha_1\delta)^{-1}\eta_1) \sin \pi(\alpha_2\delta)^{-1}\eta_2.$$

Подставляя значения σ_1 , y , y^* в (10), (14)–(17), получим границы устойчивости решений: нулевого

$$a_1\delta^2 - \nu_1^2\alpha_1^{-2} - \pi^2\alpha_2^{-2} = 0, \quad (23)$$

бифуркационного в плоскостях (μ, ε) и (δ^2, β)

$$3\pi\mu + 2,80(1 - 2\beta)\varepsilon = 0, \quad (24)$$

$$\delta^2(3\pi a_1 + 2,80(1 - 2\beta) - 3\pi(\nu_1^2\alpha_1^{-2} + \pi^2\alpha_2^{-2})) = 0, \quad (25)$$

решения, разрушающего бифуркацию, в плоскостях (μ, ε) и (δ^2, β)

$$3\pi\mu\varepsilon + 2,80(1 - 2\beta)\varepsilon^2 + 19,23a_0 = 0, \quad (26)$$

$$\delta^2(3\pi a_1 + 2,80(1 - 2\beta) + 19,23a_0) - 3\pi(\nu_1^2\alpha_1^{-2} + \pi^2\alpha_2^{-2}) = 0. \quad (27)$$

При $L \rightarrow \infty$ (бесконечный цилиндр) вместо (23)–(27) будем иметь соответственно

$$a_1\delta^2 - \nu_1^2 = 0,$$

$$\mu + 0,35(1 - 2\beta)\varepsilon = 0,$$

$$\delta^2(a_1 + 0,35(1 - 2\beta)) - \nu_1^2 = 0, \quad (28)$$

$$\mu\varepsilon + 0,35(1 - 2\beta)\varepsilon^2 + 1,60a_0 = 0,$$

$$\delta^2(a_1 + 1,60a_0 + 0,35(1 - 2\beta)) - \nu_1^2 = 0.$$

Расчет критических значений δ^2 для цилиндра с длиной, равной диаметру ($\alpha_2 = 2$) по (27), и для бесконечного цилиндра по (28) приведен на рисунке (кривые 2, 4). При $\beta = 0$ формула (28) дает $\delta^2(0) = 1,95$, что отличается от точного значения $\delta_{*}^2(0) = 2,01$ [3] на $\sim 3\%$.

По сравнению с численными результатами [5] на интервале $0 \leq \beta \leq 0,05$ погрешность определения δ^2 по (28) также не превышает $\sim 6\%$. При $\alpha_2 = 2$ формула (27) дает погрешность на интервале $0 \leq \beta \leq 0,05$ по сравнению с [5] менее 11% .

Сфера с радиусом r . Для равномерно прогретой сферы оператор Лапласа $\Delta \Theta = \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right)$, $0 \leq \eta \leq \delta$, $\delta = r/x_a$, $\Theta(\eta, 0) = 0$, $\Theta(\delta, \tau) = 0$, $\Theta(0, \tau) < \infty$.

Максимальному собственному значению оператора (8) $\sigma_1 = a_1 - \pi^2 \delta^{-2}$ соответствует собственный вектор $y = \delta \pi^{-1} \eta^{-1} \sin \pi \delta^{-1} \eta$. Сферические функции ортогональны на рассматриваемом интервале $0 \leq \eta \leq \delta$ с весом η^2 , поэтому y^* следует брать в виде $y^* = 2\pi \delta^{-2} \eta \sin \pi \delta^{-1} \eta$.

Подставляя σ_1 , y , y^* в (10), (14)–(17), получим границы устойчивости решений: нулевого

$$a_1 \delta^2 - \pi^2 = 0,$$

бифуркационного в плоскостях (μ, ϵ) и (δ^2, β)

$$\mu + 0,97\pi^{-1}(1 - 2\beta)\epsilon = 0,$$

$$\delta^2(a_1 + 0,97\pi^{-1}(1 - 2\beta)) - \pi^2 = 0,$$

решения, разрушающего бифуркацию, в плоскостях (μ, ϵ) и (δ^2, β)

$$\mu\epsilon + 0,97\pi^{-1}(1 - 2\beta)\epsilon^2 + 2a_0 = 0,$$

$$\delta^2(a_1 + 2a_0 + 0,97\pi^{-1}(1 - 2\beta)) - \pi^2 = 0. \quad (29)$$

Результаты расчета δ^2 по (29) приведены на рисунке (кривая 1). При $\beta = 0$ формула (29) дает $\delta^2(0) = 2,98$, что отличается от точного значения $\delta_{*}^2(0) = 3,32$ [3] на $\sim 11\%$. Максимальная погрешность определения δ^2 по формуле (29) на интервале $0 \leq \beta \leq 0,05$ по сравнению с [5] составляет $\sim 14\%$.

Необходимо отметить, что независимо от геометрической формы образца хорошую сходимость с численными результатами [5] на интервале $0 \leq \beta \leq 0,05$ дают асимптотические выражения $\delta^2 = \delta_{*}^2(0)(1 - \beta)^{-1}$ [4], $\delta^2 = \delta_{*}^2(0)(1 + \beta)$ [6], где $\delta_{*}^2(0)$ — значения δ^2 при $\beta = 0$, полученные аналитически для образцов конденсированной фазы конкретной геометрической формы. Их погрешности на указанном интервале изменения β по сравнению с численными результатами [5] составляют ~ 1 и $\sim 3\%$ соответственно. Отсюда следует, что погрешность метода проекций по сравнению с асимптотическими методами [4, 6] в интервале $0 \leq \beta \leq 0,05$ приблизительно такая же, как и по сравнению с численными результатами [5]. Полезно подчеркнуть, что в отличие от асимптотических методов, основанных на предположении о малости параметра β , построение границ (10), (14)–(17) никаких предположений относительно β не потребовало, что является преимуществом данного метода.

Используя в формулах (22), (27)–(29) конкретные выражения для δ^2 , α_i ($i = 1, 2, 3$), можно определить границы тепловой устойчивости образцов к-фазы в размерных параметрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боднар Т. А. ФГВ. 1989. 25, 6.
2. Йосс Ж., Джозеф Д. Элементарная теория устойчивости и бифуркации.— М.: Мир, 1983.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.

4. Вилунов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
5. Parks J. B. J. Chem. Phys., 1960, 34, 1, 46.
6. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики.— М.: Наука, 1975.

г. Бийск

Поступила в редакцию 23/I 1989,
после доработки — 5/V 1989

УДК 662.612.2

О. П. Коробейничев, А. А. Чернов, И. Д. Емельянов,
Н. Е. Ермолин, Т. В. Трофимычева

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНИ СМЕСЕВОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПХА И ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

Наиболее слабо изученной стороной горения конденсированных систем вообще и смесевых твердых топлив (СТТ) на основе перхлората аммония (ПХА) в частности является кинетика химических процессов в пламени. Современные теории и модели горения СТТ на основе ПХА [1] базируются на упрощенном химическом механизме, сводящем все химические процессы в пламени к одной реакции порядка n с эффективными кинетическими параметрами, находимыми из косвенных данных (например, по величине отхода пламени от поверхности горения СТТ и др.). Точность описания и предсказания процесса горения СТТ на основе ПХА определяется точностью знаний о кинетике химических реакций в пламени. Имеющиеся в настоящее время знания скудны как из-за сложности самих химических процессов в пламени СТТ, так и из-за экспериментальных трудностей их изучения.

Ранее в работах [2—5] сформулирован и реализован подход к изучению химии горения конденсированных систем (КС), в основе которого лежит сочетание экспериментального исследования химической структуры пламен КС методом зондовой масс-спектрометрии с теоретическим моделированием этой структуры на основе решения уравнений течения реагирующего многокомпонентного газа с учетом многостадийного кинетического механизма. Этот подход успешно применен в [2, 4] к исследованию химии горения ПХА, что позволило выделить из большого числа реакций наиболее существенные элементарные стадии и оценить константы скорости некоторых плохо изученных или совсем не изученных стадий. В настоящей работе упомянутый подход применен к исследованию химии горения СТТ на основе ПХА и полибутадиенового каучука. Чтобы избежать трудностей, связанных с неоднородностью процессов в пламени, присущих реальному СТТ, исследовался неотвержденный гомогенизированный смесевой состав с соотношением компонентов: 23 % полибутадиенового каучука с карбоксильными концевыми группами и 77 % ПХА. Размер частиц ПХА составлял <50 мкм. Плотность образца $1,34$ г/см³, длина 15 мм, диаметр 8 мм. В качестве бршировки использовалась папиросная бумага.

Эксперименты по исследованию структуры пламени проводились при давлении $6 \cdot 10^4$ Па в токе гелия с помощью зондовой масс-спектрометрической методики, описанной в [2, 3], с вводом замороженной пробы в ионный источник время-пролетного масс-спектрометра в виде молекулярного потока. Скорость горения образца составляла $1,1$ мм/с. Горение стабильное, поверхность горения плоская. В качестве зонда