

9. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков и др. ФГВ, 1968, 4, 2.
10. Л. Лейбензон. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М., ГТИ, 1960.
11. Р. Коллинз. Течение жидкостей через пористые материалы. М., 1964.
12. Г. И. Баренблат. Изв. АН СССР, ОТН, 1954, 9.
13. А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. ФГВ, 1965, 3, 1.
14. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12.
15. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков и др. 1969, 5, 1.
16. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, А. И. Коротков. ФГВ, 1968, 4, 3.
17. W. Taylor. Trans. Farad. Soc., 1962, 58, 561.
18. В. К. Боболев, А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. ФГВ, 1968, 4, 4.
19. А. И. Коротков, А. А. Сулимов и др. ФГВ, 1969, 5, 3.

УДК 662.222+536.46

МОДЕЛЬ КАТАЛИЗА ГОРЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ТОПЛИВА (ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЕРХЛОРАТУ АММОНИЯ)

О. П. Коробейников, А. С. Шмелев, А. В. Татевосян
(Новосибирск)

В настоящее время известны по крайней мере две теории катализа горения твердых топлив [1, 2]. Это, например, теория предельно сильного катализа в газовой фазе. Ряд положений этой теории (катализатор работает в газовой фазе, с уменьшением дисперсности частиц катализатора к нулю эффективность его стремится к бесконечности), однако, противоречит экспериментальным фактам [3].

В настоящей работе рассматривается модель катализа горения однокомпонентного сублимирующегося твердого топлива (монотоплива, в котором молекулы окислителя и горючего не разделены в пространстве, как, например, в случае смесового топлива) применительно к перхлорату аммония (ПХА), построенная на основе экспериментальных кинетических исследований гомогенной и гетерогенно-каталитической реакций в системе $\text{HClO}_4\text{—NH}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ [4], учитывающая действие катализатора как в газовой, так и в к-фазе и свободная от упомянутых выше противоречий.

Горение ПХА без катализаторов

Рассматривается модель горения перхлората аммония, основанная на следующих допущениях.

1. На поверхности горения устанавливается равновесное давление $\text{HClO}_4\text{+NH}_3$ при температуре поверхности, для которого используются данные Айнеми, Россера и Вайса [5].

2. В конденсированной фазе протекает поверхностная экзотермическая реакция (u_+ см/сек — ее скорость). В настоящее время имеется несколько различающихся между собой (главным образом, в отношении энергии активации от 30 до 60 ккал/моль) кинетических констант высокотемпературной реакции [6—8]. Предположение о том, что реакция разложения ПХА поверхностная, подтверждается экспериментальными данными, согласно которым скорость разложения ПХА пропорциональна его удельной поверхности.

3. Реакция в газовой фазе принимается как реакция первого порядка по HClO_4 (с константой Леви [9]) и нулевого порядка по NH_3 [10]. Имеет место равенство коэффициентов диффузии и температуропроводности.

4. Теплотерии не учитываются.

Известно несколько моделей горения чистого ПХА, которые отличаются в некоторых отношениях от принятой выше. В работе Г. Б. Манелиса и В. А. Струнина [11] полностью пренебрегается газозазными реакциями. Энергия активации распада в к-фазе принимается равной 30 ккал/моль, при этом берется первая константа распада ПХА [6]. В работе Гюрао и Вильямса [8] реакции в газовой фазе считаются цепными, принимается второй порядок реакции (первый по HClO_4 и первый по NH_3). Энергия активации распада в к-фазе берется равной 58 ккал/моль, в газовой фазе — 15 ккал/моль. Как в [10], так и в [8] сублимация считается равновесной.

Исходя из перечисленных выше допущений и используя приближение Зельдовича для решения газозазной проблемы, получим следующее выражение для u_s — скорости горения ПХА и T_n — температуры поверхности:

$$u_s = \frac{q + \rho_s u_s Q_\Sigma}{c_s \rho_s \left[\left(T_n - T_0 + \left(-\frac{RT_n^2}{E} + T_n - T_n \right) \frac{c_g}{c_s} + \frac{Q_-}{c_s} \right) \right]}, \quad (1)$$

$$T_n - T_n = \frac{\rho_n Q_\Sigma}{\rho_g c_g}, \quad (2)$$

$$c_s (T_n - T_0) + c_g (T_n - T_n) = Q_\Sigma - Q_-, \quad (3)$$

где

$$q = \sqrt{\frac{2\rho_n Q_\Sigma \lambda_g K_0 T_n}{(T_n - T_n) T_n}} \cdot \frac{RT_n^2}{E_0} e^{-\frac{E_0}{2RT_n}} - \quad (4)$$

тепловой поток из газозазной фазы в конденсированную.

Здесь $\rho_n = 10^{4,92} \cdot 10^{-\frac{6,26}{T_n}}$ — равновесная плотность хлорной кислоты над ПХА — получена из данных [5], г/см³; Q_Σ — теплота горения смеси $\text{HClO}_4 + \text{NH}_3$ (830 ккал/г); λ_g — коэффициент теплопроводности газозазной фазы ($1,5 \cdot 10^{-4}$ ккал/см·сек·град); Q_- — теплота сублимации ПХА (500 ккал/г); T_n — температура горения; c_s, c_g — теплоемкости конденсированной и газозазной фаз ($c_s = c_g = 0,3$ ккал/г·град); ρ_s, ρ_g — плотности конденсированной и газозазной фаз ($\rho_s = 1,7$ г/см³, $\rho_g = 8 \cdot 10^{-4}$ г/см³); p — давление, ат; k_0, E_0 — предэкспонент и энергия активации реакции разложения HClO_4 в газозазной фазе. По Леви [9]

$$k_0 = 5,8 \cdot 10^{13} \text{ 1/сек}, \quad E_0 = 45,1 \text{ ккал/моль}, \quad u_+ = 10^{14,6} \cdot \exp(-61,1/RT_n) \text{ см/сек}.$$

Результаты расчета по (1) зависимости u_s от p представлены на рис. 1. Согласие с экспериментом при 20÷100 ат удовлетворительное. Показатель n в зависимости $u_s = bp^n$ близок к 1, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными [12—14]. При давлениях больше 100 ат, как показано в [15], возможно не-

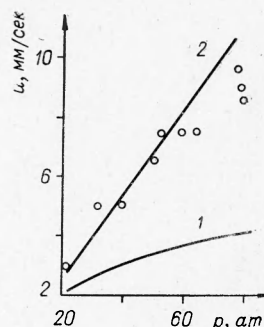


Рис. 1. Зависимость скорости горения u_s от давления с учетом экзотермической реакции на поверхности к-фазы (2) и без ее учета (1). Точки — экспериментальные данные разных авторов.

устойчивое горение, что и является причиной заниженных скоростей горения при этих давлениях.

Расчеты зависимости u_s от p были выполнены на ЭВМ. Сопоставление этих результатов с полученными с помощью приближения Зельдовича показало их удовлетворительное согласие. Заметим, что из рис. 1 следует, что с ростом p от 20 до 100 ат вклад реакции в к-фазе в скорость горения возрастает от ~ 10 до 80%.

Модель катализа горения ПХА

В общих чертах катализ при горении твердого топлива сводится к следующему. В результате гетерогенно-каталитической реакции, протекающей параллельно с гомогенной, увеличиваются скорость тепловыделения и тепловой поток в конденсированную фазу, что приводит к увеличению скорости горения.

При наличии катализатора тепловой поток в конденсированную фазу может возрасти в результате увеличения скорости тепловыделения в зоне горения при протекании реакции на частицах катализатора, находящихся в газовой фазе (рис. 2). Назовем этот механизм увеличения скорости горения газозфазным, поскольку выделяющееся на катализаторе тепло передается через газозвую фазу.

Тепловой поток в конденсированную фазу может возрасти за счет тепловыделения на частицах катализатора, находящихся в приповерхностном слое твердого топлива. Очевидно, что толщина слоя топлива h , имеющего зерна катализатора, некоторая доля объема которых находится в газозвой фазе, примерно равна диаметру зерен катализатора. Этот второй путь увеличения скорости тепловыделения назовем к-фазным, поскольку выделяющееся на частицах катализатора тепло передается непосредственно в конденсированную фазу.

Легко показать, что в присутствии катализатора в случае гетерогенно-каталитической реакции первого порядка в кинетической области (т. е. в случае частиц катализатора бесконечно малого радиуса) тепловой поток в к-фазу возрастет за счет газозфазного механизма (первый путь) на величину

$$\Delta q_r' = q \left(\sqrt{1 + \frac{f \rho_g k_{\text{эфф}}(T_r)}{\rho_k k_0} \left(\frac{E_0}{E_k} \right)^2 \exp \left(\frac{E_0}{RT_r} \right)} - 1 \right), \quad (6)$$

где f — весовая доля катализатора в топливе ($f = 2 \cdot 10^{-2}$); ρ_k — плотность катализатора ($\rho_k \approx \rho_s$); $k_{\text{эфф}}(T_r)$ — эффективная константа скорости каталитической реакции на 1 г катализатора (при $T = T_r$), $\text{см}^3/\text{сек} \cdot \text{г}$. Решая задачу о реагировании сферического объема газа, внутри которого расположен катализатор радиуса r_k , можно получить следующее выражение для $k_{\text{эфф}}(T)$:

$$k_{\text{эфф}}(T) = \frac{3D_k}{r_k^2} \frac{\psi}{1 + \frac{D_k}{D_r} \cdot \psi}, \quad (7)$$

$$\text{где} \quad \psi = \varphi r_k \operatorname{cth}(\varphi r_k) - 1; \quad \varphi = \sqrt{\frac{k_k \rho_k}{D_k}};$$

D_k и D_r — коэффициенты диффузии молекул газа в порах зерна катализатора и в газе соответственно (при давлениях в десятки атмосфер обычно $D_k = D_r$); $k_k(T)$ — константа скорости гетерогенно-каталитической реакции первого порядка. По данным [4] для реакции в системе $\text{HClO}_4\text{—NH}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$

$$k_k = 6,7 \cdot 10^{14} \exp(-28,5/RT) \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{г}. \quad (8)$$

При $\varphi r_k \rightarrow 0$ (кинетический режим) $k_{\text{эфф}} \rightarrow k_k \rho_k$,

при $\varphi r_k \rightarrow \infty$ (диффузионный режим) $k_{\text{эфф}} \rightarrow \frac{3D_r}{r_k^2}$.

Формула (7), полученная в предположении, что катализатор и газ находятся в изотермических условиях (разогрев катализатора отсутствует), хорошо описывает предельные случаи: кинетическую и диффузионную области. В промежуточном случае эта формула дает заниженные значения константы скорости, так как в ней не учитывается разогрев катализатора и для получения более точных значений константы необходимо было бы решать задачу о реагировании газа, принимая во внимание неизомеричность зерна катализатора и газа аналогично тому, как это сделано в [16].

Формула (6) для расчета эффективности катализатора справедлива лишь в кинетической области (катализатор эффективно действует в зоне горения), поскольку в этой области справедливо приближение Зельдовича — Франк-Каменецкого. В диффузионной и переходной областях, где эффективная энергия активации мала, приближение Зельдовича — Франк-Каменецкого теряет смысл. В этом случае действие катализатора учитывается как в зоне горения, так и в зоне подогрева. Для определения зависимости эффективности катализатора от его дисперсности были проведены численные расчеты на ЭВМ с использованием эффективной константы (7) для каталитической реакции первого порядка.

За счет реакции, протекающей на частицах катализатора, расположенных на поверхности к-фазы (второй путь), тепловой поток в к-фазу возрастет на величину

$$\Delta q_k = 2r_k f \rho_k Q_{\Sigma} k_{\text{эфф}}|_{T=T_{\text{п}}}. \quad (9)$$

Когда r_k значительно меньше ширины зоны горения, температура катализатора равна $T_{\text{п}}$. Расчеты показывают, что разогрев частиц катализатора $\Delta T_k = T_k - T_{\text{п}}$, находящихся на поверхности, в самом худшем случае — при протекании реакции в диффузионной области — равен $\Delta T_k = 0,07 (T_r - T_{\text{п}})$, т. е. $\approx 35^\circ$ (при протекании реакции в кинетическом и переходном режимах отличием температуры катализатора от температуры поверхности можно пренебречь).

Выражение для Δq_k может быть получено также в результате следующих элементарных выкладок. Рассмотрим расположенную на поверхности к-фазы частицу катализатора, имеющую более удобную для расчета форму цилиндра радиуса r_k и длины $l = 2r_k$ (см. рис. 2). Расстояние от этой частицы до других частиц катализатора, расположенных на поверхности и под поверхностью к-фазы, равно R_1 . При этом R_1 связано с r_k соотношением

$$R_1 = r_k / \sqrt[3]{f},$$

если плотности катализатора и твердого топлива равны. Каждую частицу катализатора обтекает поток горючей смеси радиуса R_1 . Количество

тепла, выделяющееся на одном зерне, связанном с поверхностью, равно

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{\Sigma} k'_{\text{эфф}} \rho_{\text{п}} l \pi r_{\text{к}}^2,$$

где,

$$k'_{\text{эфф}} = \frac{2D_{\text{г}}}{r_{\text{к}}^2 \left\{ \frac{I_0(\varphi r_{\text{к}})}{\varphi r_{\text{к}} I_1(\varphi r_{\text{к}})} + \ln \frac{R_1}{r_{\text{к}}} \right\}};$$

I_0, I_1 — функции Бесселя мнимого аргумента нулевого и первого порядков.

На 1 см^2 поверхности имеется N' зерен

$$N' = \frac{i}{\pi r_{\text{к}}^2} f^{2/3}.$$

Тогда тепловой поток в к-фазу от частиц катализатора, расположенных на поверхности, равен

$$\Delta q'_{\text{к}} = N' \frac{dQ}{dt}.$$

Время пребывания одной частицы катализатора в поверхностном слое (время работы этой частицы) равно $\Delta \tau_1 = \frac{2r_{\text{к}}}{u_s}$. В тот момент, когда частица катализатора покинет поверхностный слой, тепловой поток в к-фазу $\Delta q'_{\text{к}}$ будет равен нулю до тех пор, пока через время $\Delta \tau_2 = \frac{2(R_1 - r_{\text{к}})}{u_s}$ не появится расположенная ниже следующая частица катализатора (см. рис. 2). Таким образом, тепловой поток в к-фазу от поверхностных частиц катализатора будет пульсировать. Средняя величина теплового потока $\Delta q_{\text{к}}$ будет равна

$$\Delta q_{\text{к}} = \Delta q'_{\text{к}} \frac{\Delta \tau_1}{\Delta \tau_1 + \Delta \tau_2} = 2Q_{\Sigma} k'_{\text{эфф}}|_{T=T_{\text{п}}} \rho_{\text{п}} r_{\text{к}} f.$$

Как показывает расчет, эта величина незначительно отличается от (9). Анализ (9) показывает, что эффективность действия катализатора в к-фазе (пропорциональная $\Delta q_{\text{к}}$) сначала растет с ростом $r_{\text{к}}$, достигает максимума при $r_{\text{к}}^* \sqrt{\frac{r_{\text{к}}^* r_{\text{к}} (T_{\text{п}})}{D_{\text{г}}}} = 1,6$ ($r_{\text{к}}^* = 0,3 \text{ мк}$ при $p = 40 \text{ ат}$) и затем монотонно уменьшается в связи с переходом реакции в диффузионную область ($\Delta q_{\text{к}} \sim \frac{1}{r_{\text{к}}}$).

Решение задачи на ЭВМ

После введения переменных b, θ, y : $b = \frac{RT_{\text{п}}}{E_0}$; $T = T_{\text{п}}(1 + b\theta)$;

$x = \frac{a_0 y}{u_s}$ (x — координата, направленная вдоль направления распространения фронта пламени) уравнение теплового баланса в газовой фазе и граничные условия на поверхности к-фазы (с учетом гомогенной и гете-

рогенно-каталитической реакций первого порядка, а также поверхностных реакций) принимают вид:

$$\frac{d\theta}{dy} = \frac{d^2\theta}{dy^2} + \frac{k'_0(\theta)(\theta_\infty - \theta)R^*a_0}{T_\Pi u_s^2(1+b\theta)} + \frac{fk_{\Phi\Phi}(\theta)(\theta_\infty - \theta)(R^*)^2a_0}{T_\Pi^2(1+b\theta)^2u_s^2}, \quad (10)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{d\theta}{dy}\right)_{y=0} &= \frac{Q_-}{c_g T_\Pi b} - \theta_0 - \frac{k_2(T_\Pi)x_0Q_\Sigma R^*}{T_\Pi^2 u_s c_g b}, \\ \left(\frac{d\theta}{dy}\right)_{y=\infty} &= 0. \end{aligned} \right.$$

Здесь

$$k'_0(\theta) = k_0 e^{-\frac{E_0}{RT_\Pi} + \frac{\theta}{1+b\theta}}; \quad a_0 = \frac{\lambda g}{c_g \rho_s};$$

$$\theta_\infty - \theta = \frac{T_\Pi - T}{T_\Pi b}; \quad \theta_\infty = \frac{Q_\Sigma x_0}{c_g T_\Pi b}; \quad R^* = \frac{\rho_g}{\rho_s} T_\Pi;$$

$$k_2 = u_+(T_\Pi) + \frac{\Delta q_K}{Q_\Sigma \rho_s}.$$

Порядок дифференциального уравнения (10) может быть понижен до первого путем введения переменной $S = \frac{d\theta}{dy}$:

$$\frac{dS}{d\theta} = 1 - N \frac{e^{\frac{\theta}{1+b\theta}}(\theta_\infty - \theta)}{(1+b\theta)S} \left[1 + \frac{fk_{\Phi\Phi}(\theta)R^*}{T_\Pi(1+b\theta)k'_0(\theta)} \right], \quad (11)$$

где

$$N = \frac{k_0 e^{-\frac{E_0}{RT_\Pi}} R^* a_0}{T_\Pi u_s^2}.$$

Граничные условия:

$$\text{при } \theta = 0 \quad S = S_0 = \left(\frac{d\theta}{dy}\right)_{y=0}, \quad (12)$$

$$\text{при } \theta = \theta_\infty \quad S = 0. \quad (13)$$

Таким образом, необходимо решить одно дифференциальное уравнение (11) с граничными условиями (12), (13), заданными на различных концах интегрирования. Одно из этих граничных условий используется для определения неизвестного параметра N , в который входит скорость горения. Граничное условие (13), требующее обращения функции в нуль в конце интегрирования обращает в бесконечность правую часть уравнения (11). Поэтому решение задачи с постоянным шагом невозможно, и используется процедура Кутты — Мерсона с автоматическим выбором шага для нахождения N . Задача решалась на ЭВМ «Минск-2».

Результаты решения задачи в координатах Δu (Δu — прирост скорости горения за счет введения катализатора), r_K приведены при $p=40$ ат и $f=0,02$ на рис. 3 (кривая 4). Кривая 2 получена в предположении, что $\Delta q_K=0$, т. е. в предположении, что катализатор действует лишь в газовой фазе. Сопоставление кривых 2 и 4 показывает, что вклад в скорость горения действия катализатора в газовой фазе существен лишь при $r_K \leq 0,1$ мк. При $r_K \geq 0,3$ мк (т. е. при тех значениях r_K , которые обычно применяются в практике) этим вкладом можно пренебречь, т. е. катализатор действует преимущественно в к-фазе. Вывод о том, что место действия катализатора к-фаза хорошо согласуется с экспери-

ментальными данными [3], полученными по результатам измерений распределения температур с помощью тонких термопар в горящих топливах на основе ПХА. При $r_k \rightarrow 0$ эффективность действия катализатора стремится к конечной величине, а не к бесконечной (как по теории предельного сильного катализа в газовой фазе).

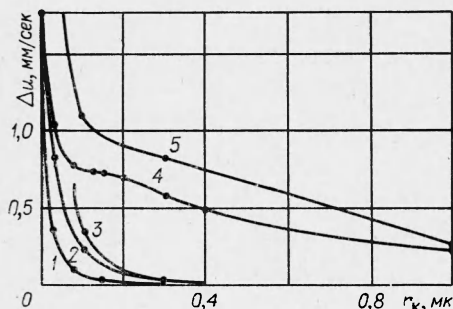


Рис. 3. Зависимость Δu от r_k :

1—3 рассчитаны в предположении $\Delta q_k=0$, а 4, 5 — с учетом Δq_k . Для 3, 5 предэкспонент константы скорости каталитической реакции в 10 раз больше, чем для 2 и 4; 1 рассчитана с использованием (6).

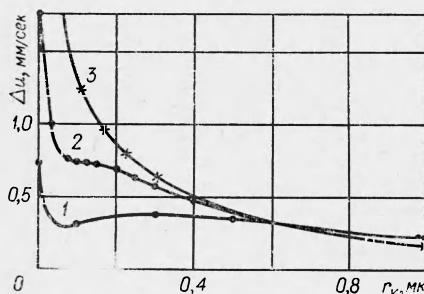


Рис. 4. Зависимость Δu от r_k при давлениях 20,8 (1), 41,2 (2) и 74,7 ат (3).

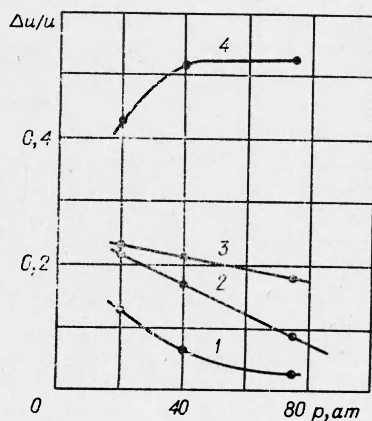


Рис. 5. Зависимость эффективности катализатора ($\Delta u/u$) от давления для частиц катализатора разной дисперсности:

1 — ($r_k=1$ мк); 2 — ($r_k=0,3$ мк); 3 — ($r_k=0,1$ мк); 4 — ($r_k>0,01$ мк).

С ростом r_k расхождение между точным решением (кривая 2) и приближенным (кривая 1, полученная с помощью приближения Зельдовича с использованием (6)) увеличивается. При $r_k \approx 0,1 \div 0,2$ мк на кривой 4 имеется участок со слабой зависимостью Δu от r_k (плато). При дальнейшем увеличении r_k ($r_k > 0,3$ мк) $\Delta u \sim \frac{1}{r_k}$. Тот

факт, что реакция при $r_k \geq 0,2$ мк находится в области, близкой к диффузионной, подтверждается сравнением кривых 2—5. При увеличении предэкспонента константы скорости каталитической реакции в 10 раз (кривые 3 и 5) прирост в скорости горения Δu при $0,4 \text{ мк} \leq r_k \leq 0,2 \text{ мк}$ увеличивается на 30%. На рис. 4 представлены зависимости Δu от r_k при разных давлениях. Видно, что при давлениях 75 ат область плато отсутствует, а при давлении 20 ат с ростом r_k имеется участок, где Δu достигает минимума и максимума. Из рис. 5 можно видеть, что зависимость эффективного катализатора от давления неодинакова при различной дисперсности катализатора (с учетом поверхностной реакции).

В зависимости от f — концентрации катализатора — Δu проходит через максимум при $f \approx 4\%$ (рис. 6). Это согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными [17]. Уменьшение Δu с ростом f при $f > 0,04$ связано с заметным уменьшением температуры горения при введении большого количества катализатора.

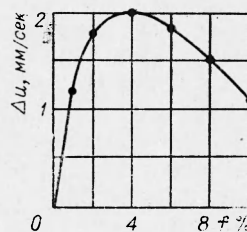


Рис. 6. Зависимость Δu от концентрации катализатора ($p=41,2$ ат).

Учет подповерхностных каталитических реакций

Выше описывалась модель катализа горения, в которой принималось, что под поверхностью раздела конденсированной и газовой фаз реакций нет, а частицы катализатора прочно связаны с к-фазой. Теперь произведем оценку эффективности влияния подповерхностных каталитических реакций на скорость горения монотоплива. Рассмотрим два случая: 1) мелкодисперсное монотопливо, размер частиц порядка размера частиц катализатора (однородное распределение частиц катализатора в топливе); 2) размер частиц топлива значительно больше размера частиц катализатора (неоднородное распределение частиц катализатора в топливе).

Однородное распределение частиц катализаторов в монотопливе

Рассмотрим частицу катализатора радиуса r_k , находящуюся в сферической полости радиуса R_2 , образовавшейся за счет разложения топлива и заполненной газообразными продуктами разложения. В исходном топливе $R_2 = r_k$ (полость отсутствует). Считаем, что в топливе имеются поры, через которые продукты разложения могут выходить к поверхности раздела фаз так, что давление в полости равно окружающему. В противном случае необходимо было бы учитывать повышение давления в полости до нескольких тысяч атмосфер за счет разложения. В реальном топливе (в частности, в ПХА, полученном прессованием) имеется небольшой объем пор (до 5—10%). Вблизи поверхности ПХА внутри полости устанавливается равновесное при данной температуре давление HClO_4 и NH_3 , на катализаторе идет разложение HClO_4 и окисление NH_3 . Легко показать, что скорость увеличения радиуса полости R_2 за счет реакции на катализаторе равна

$$u_1 = \frac{\rho_1}{\rho_s} \frac{Dr_k}{R_2^2} \frac{\psi}{1+\psi}, \quad (14)$$

где ρ_1 — равновесная при температуре полости плотность паров $\text{HClO}_4 + \text{NH}_3$. Скорость изменения радиуса полости с учетом поверхностной реакции равна

$$u_2 = u_1 + u_+. \quad (15)$$

С помощью ЭВМ рассчитывался процесс роста полости от $R_2 = r_k$ (при $x \rightarrow -\infty$) до $R_2 = R_2^{(k)}$ при $x = 0$ (поверхность раздела фаз) при движении частицы катализатора из $-\infty$ к поверхности раздела фаз. Распределение температуры в к-фазе находилось в предположении отсутствия химических реакций в к-фазе (первое приближение). Степень превращения к-фазы на поверхности раздела фаз определялась по уравнению

$$\alpha = f [(R_2^{(k)}/r_k)^3 - 1].$$

Прирост в скорости горения за счет подповерхностных реакций в первом приближении может быть подсчитан по формуле

$$\Delta u_n = \alpha \cdot u_s,$$

где u_s — скорость горения без учета подповерхностных реакций.

На рис. 7 приведены зависимости от расстояния до поверхности раздела фаз температуры, радиуса полости, степени превращения α , $\frac{d\alpha}{dt}$ для частиц катализатора $r_k=0,3$ мк и давления 40 ат. Из рисунка видно, что $\frac{d\alpha}{dt}$ в 3 раза падает на расстоянии 5 мк от поверхности раз-

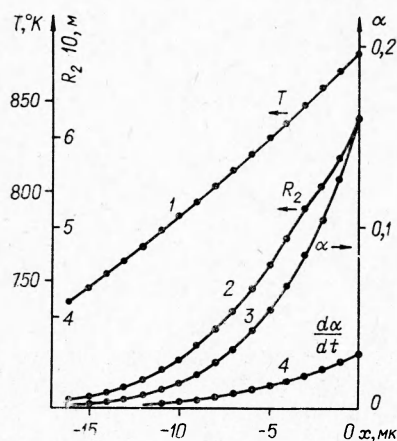


Рис. 7. Изменение в зависимости от расстояния до поверхности раздела фаз (находящейся при $x=0$) температуры (1), радиуса полости (2), степени превращения α (3), $\frac{d\alpha}{dt}$ (4) при движении частицы катализатора к поверхности раздела фаз (40 ат).

дела фаз. Таким образом, катализатор действует в подповерхностном слое толщиной 5—7 мк, где температура меньше температуры поверхности на 50—70° С. Зависимость Δu_n от дисперсности катализатора при 40 ат представлена на рис. 8, из которого видно, что прирост в скорости горения за счет подповерхностных реакций при 40 ат

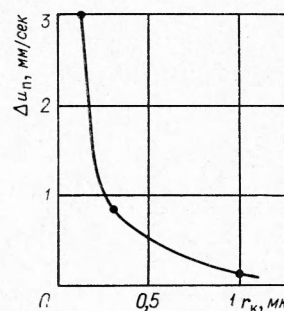


Рис. 8. Зависимость Δu_n от r_k при 40 ат.

и при $r_k=0,3$ мк несколько выше, а при $r_k=1$ мк несколько ниже, чем по модели катализа с поверхностными реакциями.

Влияние дисперсности топлива на эффективность действия катализатора при его неоднородном распределении

В случае, когда размеры частиц топлива больше R_1 , распределение частиц катализатора в топливе неоднородное. Примем, что зерно топлива имеет форму куба с ребром a , частицы катализатора бесконечно малы и равномерно распределены по поверхности частиц топлива. Толщина слоя катализатора, обволакивающего одну частицу топлива, равна

$$\Delta = \frac{fa}{6}.$$

Обозначив через l расстояние между катализатором и поверхностью зерна окислителя в некоторый момент времени t (при $t=0$, $l=0$), найдем скорость изменения l :

$$u_3 = \frac{\rho_1}{\rho_s} \frac{D}{l} [1 : (1/\psi_2 + 1)] + u_+,$$

$$\psi_2 = l \varphi \operatorname{th}(\varphi \Delta).$$

Аналогично предыдущему случаю рассчитывалось изменение l при движении частиц топлива от $-\infty$ к поверхности раздела фаз. Степень превращения вычислялась по формуле

$$\alpha = \frac{6l_k}{a},$$

где l_k — значение l на поверхности раздела фаз. Результаты расчета приведены на рис. 9, из которого видно, что эффективность действия понижается с увеличением размера частиц окислителя.

Выводы теории по зависимости эффективности катализатора от дисперсности ПХА находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными по исследованию горения ПХА + 1% Fe_2O_3 (при изменении размера частиц ПХА от 200 мк до 1 мк эффективность действия катализатора Fe_2O_3 при 60 ат увеличивалась в 2 раза).

Развитые в настоящей работе модели и методы расчета имеют общий характер и могут быть использованы также для расчета скорости горения других перхлоратов (метиламмония, диметиламмония, триметиламмония, гидразина и др.), а также катализа горения в случае других катализаторов.

Авторы выражают благодарность Б. И. Хайкину за полезное обсуждение работы.

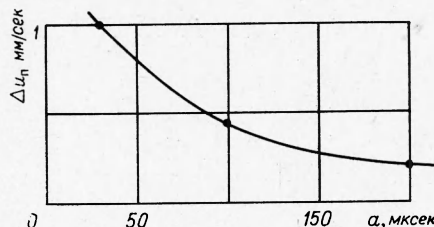


Рис. 9. Зависимость Δu_p от размера частиц топлива a при $r_k = 0,1$ мк (40 ат).

Поступила в редакцию
6/III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
2. О. И. Лейпунский, А. Г. Истратов. II Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Ереван, 1969.
3. О. И. Лейпунский, А. А. Зенин, В. М. Пучков. III Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногловка, 1971.
4. О. П. Коробейничев, А. В. Шкарин, А. С. Шмелев. III Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногловка, 1971.
5. S. H. Inami, W. A. Rosser, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1077.
6. Г. Б. Манелис, А. В. Прошин и др. ФГВ, 1968, 3, 305.
7. R. H. W. Weasche, J. Wenograd, L. R. Feinauer ICRPG/AIAA Solid Propuls. Conf. 1967, p. 136—147.
8. G. Guirao, F. A. Williams. AIAA — paper, 1971, 71—171.
9. J. B. Levy. J. Phys. Chem., 1962, 66, 1092.
10. О. П. Коробейничев, Н. З. Ляхов. Изв. АН СССР, серия хим., 1970, 4, 949.
11. Г. Б. Манелис, В. А. Струнин. Механизм горения перхлората аммония (препринт). М., 1970.
12. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121; ФГВ, 1968, 4, 3, 314.
13. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. Докл. АН СССР, 1963, 151, 3, 604.
14. D. M. Watt, E. E. Petersen. Combustion and Flame, 1970, 14, 297.
15. W. C. Strahle. AIAA — paper, 1970, 70—123.

16. J. D. Tinkler, A. B. Tetzner. Ind. Eng. Chem., 1961, 53, 663.
 17. В. И. Авдюнин, Н. Н. Бахман, В. С. Никифоров и др. Изв. вузов, хим. и хим. техн., 1970, 14, 5, 666.

УДК 536.46+534.29

СТРОБОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТОЯЧИХ ЗВУКОВЫХ ВОЛН НА ТУРБУЛЕНТНОЕ ПЛАМЯ

В. Е. Дорошенко, В. И. Фурлетов

(Москва)

Сведения о характере акустического воздействия на пламя представляют интерес в связи с выяснением природы вибрационного и турбулентного горения, однако в литературе отсутствуют соответствующие данные.

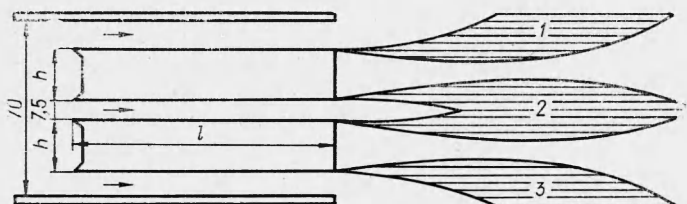


Рис. 1. Схема горелки:

1 — верхнее защитное пламя; 2 — центральное пламя; 3 — нижнее защитное пламя.

Работа проводилась с горелкой, имеющей центральный и два боковых канала. Объектом исследования являлось центральное пламя, защищенное боковыми от подмешивания окружающего воздуха (рис. 1).

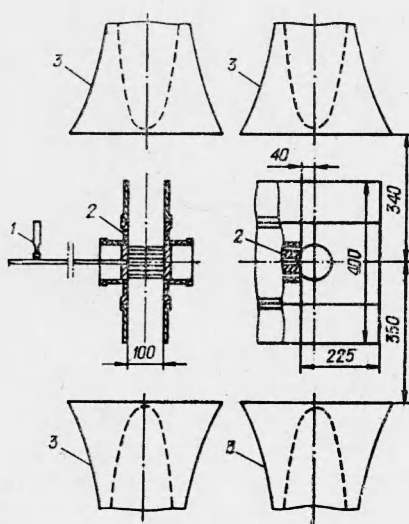


Рис. 2. Взаимное расположение громкоговорителей, горелки и микрофона:

1 — микрофон, установленный на волноводе;
 2 — горелка; 3 — громкоговоритель.

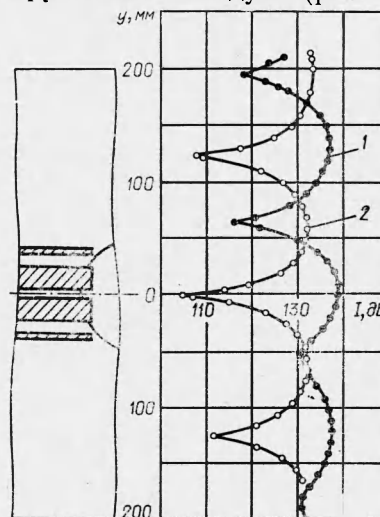


Рис. 3. Распределение уровня звукового давления, $f=1400$ гц:

1 — синфазное возбуждение громкоговорителей;
 2 — противофазное возбуждение громкоговорителей.