

ВЛИЯНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СЛОЕВОЙ СИСТЕМЫ «СЭНДВИЧ»

В. А. Струнин, Г. Б. Манелис

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vstrunin@icp.ac.ru

Рассмотрена модель слоевого горения «сэндвич» (окислитель и горючее), в которой учтены химические реакции в конденсированной и газовой фазах и процессы поперечного тепло- и массообмена. При определенных упрощениях получены алгебраические выражения для характеристик горения: скорости выгорания компонентов, температуры и концентрации газообразных реагентов на поверхности горения. Расчетные зависимости скорости горения от размера сэндвича согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: смесевые гетерофазные системы, моделирование горения.

В механизме горения смесевых твердых топлив важную роль играют химические реакции в приповерхностном конденсированном слое горения. В первую очередь, это экзотермическое разложение окислителя и частичное окисление конденсированного горючего газообразным продуктом разложения окислителя [1]. Однако в определенных условиях существенное значение для процесса горения могут иметь газофазные реакции, в особенности те из них, которые протекают вблизи поверхности горения.

Реальное смесевое топливо представляет собой конгломерат частиц различного химического и дисперсного состава, и для описания процесса его горения необходимо привлечение сложного математического аппарата с учетом многомерности системы. Поэтому при моделировании горения получила распространение слоевая система, названная «сэндвич», в которой компоненты представлены в виде тонких слоев, упорядоченных в продольном направлении относительно распространения фронта горения.

В работе [2] исследована слоевая система, состоящая из двух твердых компонентов — окислителя и горючего, при горении которой химические процессы (разложение и сублимация окислителя, деструкция и гетерогенное окисление горючего) происходят только на поверхности горения. При этом в целях упрощения задачи использовано осреднение параметров в пределах каждого из слоев, а поперечное взаимодействие между слоями учитывается с помощью коэффициентов тепло- и массообмена при постоянном значении числа Нуссельта.

В настоящей работе в рамках тех же приближений анализируется модель слоевого горения, в которой рассматривается также газофазная реакция взаимодействия между продуктами разложения твердых окислителя и горючего. Как известно, процессы в газовой зоне горения анализируются на основе системы уравнений тепло- и массопереноса, в которых учитываются процессы теплопроводности, диффузии, конвекции и кинетика химической реакции, а для слоевой системы — также поперечный тепловой или диффузионный обмен. В зависимости от условий горения и соотношения между кинетическими и тепловыми параметрами в разных зонах горения возможны различные режимы горения, среди которых, в частности, можно выделить индукционный (или режим отрыва), смешанный и режим слияния [3, 4].

В некоторых смесевых топливах и слоевых системах, например, на основе перхлората аммония, ведущую роль в механизме горения играют процессы в конденсированной зоне [1], а реакции в газовой фазе [5, 6] вносят относительно небольшой вклад в тепловой баланс на поверхности — примерно $10 \div 20$ %.

Итак, рассмотрим модель, в которой основное тепловыделение от газофазной реакции, протекающей с высокой энергией активации, происходит вдали от поверхности горения, а у поверхности конденсированной зоны идут реакции с участием высокоактивных компонентов и с низкой энергией активации. Поэтому ограничимся рассмотрением только этого режима, что позволит пренебречь кондукционным членом в исходных уравнениях и тем самым су-

щественно упростить решение задачи.

Полагается, что режим горения стационарный, а фронт горения плоский. Поскольку кинетические характеристики термораспада компонентов сэндвича различны и, следовательно, различны скорости выгорания, вести процесс горения будет компонент, имеющий более высокую скорость выгорания, которая отождествляется со скоростью фронта горения (скоростью горения сэндвича). Другой компонент сэндвича будет подстраиваться к ведущему: часть вещества, не успевшая разложиться, улетит в газовую зону в виде дыма. Таким образом, такой вид диспергирования обусловлен не саморазрушением твердого вещества под действием газообразных продуктов разложения, а несоответствием скоростей газификации компонентов.

Рассмотрим режим, в котором ведущим является процесс выгорания окислителя типа перхлората аммония — вещества, способного к самостоятельному горению. В слое окислителя vl уравнения баланса тепла и массы в газовой зоне у поверхности горения, которые включают конвективный поток, химический источник и поперечный обмен, имеют следующий вид (полагаем при этом подобие полей температур и концентраций):

$$-cm \frac{dT}{dx} \Big|_{0+} + Q_g W_{g,1} - \frac{\lambda_g(T_1 - T_2)}{vl^2} = 0, \quad (1)$$

$$-m \frac{da}{dx} \Big|_{0+} - W_{g,1} - \frac{\lambda_g(a_1 - a_2)}{c vl^2} = 0, \quad (2)$$

$$-m \frac{db}{dx} \Big|_{0+} - W_{g,1} + \frac{\lambda_g(b_2 - b_1)}{c vl^2} = 0. \quad (3)$$

Аналогичны уравнения для слоя горючего $(1-v)l$:

$$-cm \frac{dT}{dx} \Big|_{0+} + Q_g W_{g,2} + \frac{\lambda_g(T_1 - T_2)}{(1-v)l^2} = 0, \quad (4)$$

$$-m \frac{da}{dx} \Big|_{0+} - W_{g,2} + \frac{\lambda_g(a_1 - a_2)}{c(1-v)l^2} = 0, \quad (5)$$

$$-m \frac{db}{dx} \Big|_{0+} - W_{g,2} - \frac{\lambda_g(b_2 - b_1)}{c(1-v)l^2} = 0. \quad (6)$$

Здесь $W_{g,1} = a_1 b_1 p A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT_1}\right)$, $W_{g,2} = a_2 b_2 p A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT_2}\right)$. Предполагаем также,

что в конденсированной фазе протекают реакции термического разложения компонентов — с положительным тепловым эффектом для окислителя и нулевым для горючего. Скорости их термораспада (выгорания) аппроксимируем в простейшей форме — в виде закона линейного пиролиза. Кроме того, на поверхности горения записываем граничные условия, связывающие тепловые и массовые потоки в обеих зонах: на поверхности окислителя:

$$m = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT_1}\right),$$

$$\lambda_c \frac{dT}{dx} \Big|_{0-} = \lambda_g \frac{dT}{dx} \Big|_{0+} + Q_c m, \quad (7)$$

$$(a_1 - s)cm = \lambda_g \frac{da}{dx} \Big|_{0+},$$

$$b_1 cm = \lambda_g \frac{db}{dx} \Big|_{0+};$$

на поверхности горючего:

$$m_f = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_2}\right),$$

$$\lambda_c \frac{dT}{dx} \Big|_{0-} = \lambda_g \frac{dT}{dx} \Big|_{0+}, \quad (8)$$

$$a_2 cm = \lambda_g \frac{da}{dx} \Big|_{0+},$$

$$b_2 cm - cm_f = \lambda_g \frac{db}{dx} \Big|_{0+}.$$

В формулах (1)–(8) используются следующие обозначения: x — координата, T — температура, a , b — концентрации газообразных окислителей и горючего, m — массовая скорость горения, тождественная скорости выгорания окислителя, m_f — массовая скорость выгорания горючего, l — размер сэндвича, включающий поперечные размеры слоя окислителя и слоя горючего, v — доля окислителя в сэндвиче, Q — тепловой эффект, W — скорость газовой реакции, p — давление, A — предэкспонент, E — энергия активации, c — теплоемкость, λ — коэффициент теплопроводности, s — доля газообразного окислителя в продуктах разложения, R — универсальная газовая постоянная; индексы: 1 — зона окислителя,

окислитель, 2 — зона горючего, горючее, g — газовая фаза, c — конденсированная фаза.

Уравнения содержат 16 неизвестных: две скорости выгорания (m , m_f), две температуры поверхности (T_1 , T_2), четыре концентрации (a_1 , a_2 , b_1 , b_2), четыре градиента температур (по два в конденсированной и газовой фазах в каждом слое) и четыре градиента концентраций в газовой фазе (для двух компонентов в каждом слое). В качестве недостающих уравнений используем ранее полученные решения [2], необходимые для нахождения температурных градиентов со стороны к-фазы, которые имеют следующий вид:

$$\frac{dT}{dx}\Big|_{0-} = \frac{cm}{\lambda_c}[T_1 - T_0 + 0,5(1-v)(T_1 - T_2)(\sqrt{1+F} - 1)], \quad (9)$$

$$\frac{dT}{dx}\Big|_{0-} = \frac{cm}{\lambda_c}[T_2 - T_0 - 0,5v(T_1 - T_2)(\sqrt{1+F} - 1)],$$

где $F = 4\lambda_c^2/v(1-v)c^2m^2l^2$.

Алгоритм решения системы (1)–(9) следующий. Рассмотрим уравнения (1) и (3), записанные для зоны окислителя. Комбинируя их с остальными соотношениями, избавляемся от градиентов и выражаем $a_1 - a_2$ через $T_1 - T_2$ и b через a . Получаем два квадратных уравнения относительно a , содержащих, помимо этой неизвестной, T_1 и T_2 . Находим корни этих уравнений и приравниваем их друг другу, исключая a . Получаем трансцендентное уравнение f_1 , содержащее только две переменные — T_1 и T_2 . Аналогичную процедуру совершаем в зоне горючего с уравнениями (2) и (4) и получаем уравнение f_2 с T_1 и T_2 . Для удобства поиска исходных параметров, удовлетворяющих обоим уравнениям, вместо второго уравнения используем сумму уравнений: $f = f_1 + f_2$. В окончательном виде получаем выражения:

$$f_1 = -L + \left\{ \left[M_1 - P_1 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_2}\right) - L \right]^2 - 4L \left[\frac{N_1}{Q_g}(Q_1 + sQ_g - c(T_1 - T_2)K_2) - s \right] \right\}^{1/2} - \left\{ \left[M_1 - P_1 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_2}\right) \right]^2 - \frac{4Lc}{Q_g} \left[T_0 + \frac{Q_1}{c} - \right. \right.$$

$$\left. - T_1 - (1-v)(T_1 - T_2)K_1 \right\}^{1/2},$$

$$f_2 = f_1 + L - \exp\left(-\frac{E_g}{RT_2}\right) \exp\frac{E_g}{RT_1} \times \left\{ \left\{ \left[M_2 - P_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_2}\right) - L_0 \exp\frac{E_g}{RT_2} \right]^2 + \left[\left(4N_2L_0 \exp\frac{E_g}{RT_2} \right) / Q_g \right] [Q_1 + sQ_g - c(T_1 - T_2)K_2] \right\}^{1/2} - \left\{ \left[M_2 - P_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_2}\right) \right]^2 - \left[\left(4cL_0 \exp\frac{E_g}{RT_2} \right) / Q_g \right] \times [T_0 - T_2 + v(T_1 - T_2)K_1] \right\}^{1/2} \right\},$$

где

$$L = cm^2 \exp(E_g/RT_1)/A_g \lambda_g, \quad L_0 = cm^2/A_g \lambda_g,$$

$$M_1 = s(1+vZ_g)/(1+Z_g), \quad M_2 = svZ_g/(1+Z_g),$$

$$N_1 = (1-v)Z_g/(1+Z_g), \quad N_2 = vZ_g/(1+Z_g),$$

$$P_1 = N_1 A_2/m, \quad P_2 = [N_1 + 1/(1+Z_g)] A_2/m,$$

$$K_1 = Z_g + 0,5[\sqrt{1+Z_c} - 1],$$

$$K_2 = Z_g + 0,5[\sqrt{1+Z_g} + 1],$$

$$Z_c = 4\lambda_c^2/v(1-v)c^2l^2m^2, \quad Z_g = \lambda_g^2/\lambda_c^2.$$

По этим уравнениям проводился численный счет следующим образом: в качестве независимой переменной задавались последовательно значения T_1 , затем находилось значение T_2 , удовлетворяющее обоим уравнениям, а также все остальные переменные.

В качестве основного был принят вариант расчета со следующими значениями исходных параметров:

$$A_1 = 5 \cdot 10^8 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}); \quad E_1 = 3 \cdot 10^4 \text{ кал/моль}; \\ Q_1 = 80 \text{ кал/г}; \quad A_2 = 5 \cdot 10^5 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}); \quad E_2 = 2 \cdot 10^4 \text{ кал/моль}; \quad Q_2 = 0; \quad A_g = 10^5 \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{с});$$

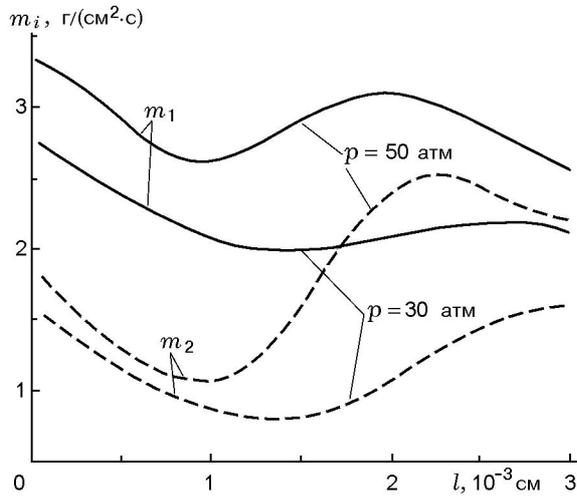


Рис. 1. Зависимость скоростей выгорания окислителя (m_1) и горючего (m_2) от размера сэндвича при разных давлениях

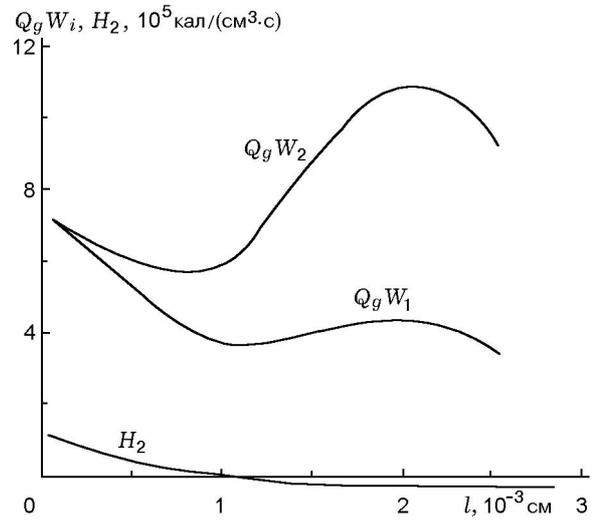


Рис. 3. Зависимость скоростей тепловыделения ($Q_g W_i$) и скорости теплоприхода от окислителя к горючему (H_2) в газовой фазе у поверхности горения от размера сэндвича

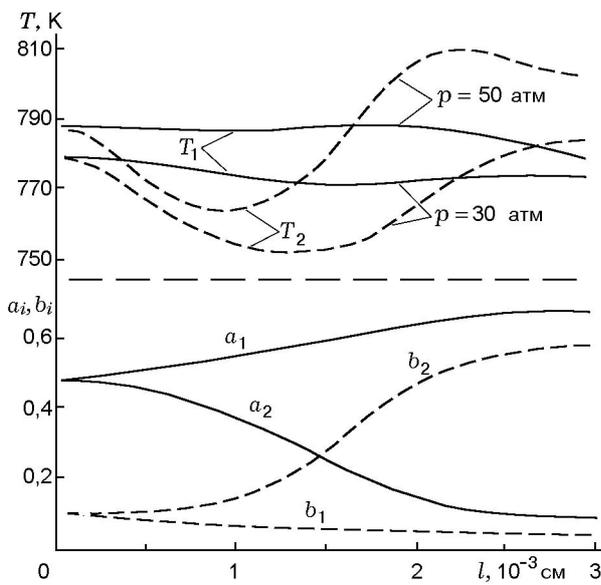


Рис. 2. Зависимость температур (T_i) и концентраций газообразных окислителя (a_i) и горючего (b_i) на поверхности горения от размера сэндвича

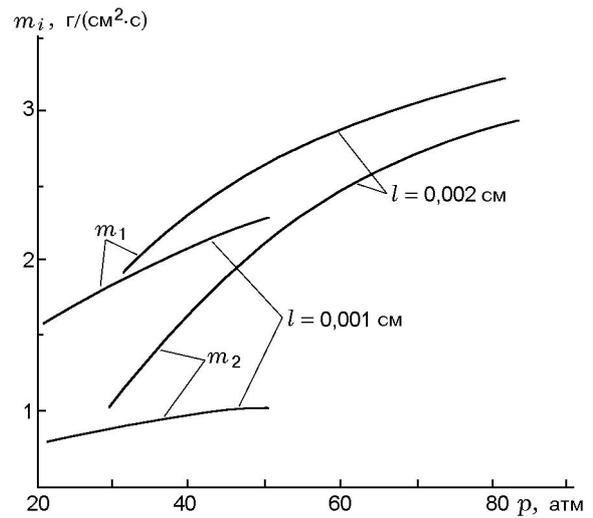


Рис. 4. Зависимость скоростей выгорания окислителя и горючего от давления при разных размерах сэндвича

Зависимость показателя ν в законе скорости горения от размера сэндвича l

l , см	ν
0,0002	0,37
0,001	0,40
0,0015	0,67
0,002	0,71
0,0025	0,46

$E_g = 10^4$ кал/моль; $Q_g = 1500$ кал/г; $\lambda_c = 10^{-3}$ кал/(см·с·К); $\lambda_g = 3,3 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·с·К); $c = 0,3$ кал/(г·К); $T_0 = 300$ К; $v = 0,7$; $s = 0,8$; $p = 30$ и 50 атм.

На рис. 1–3 представлены расчетные зависимости характеристик горения от размера сэндвича. Зависимости для скоростей выгорания компонентов имеют сложный характер. С увеличением размера сэндвича скорости вначале падают, затем растут и, наконец, в области больших размеров снова уменьшаются. Таким образом, в общем случае на кривых может реализоваться два экстремума. При уменьшении давления ход зависимостей приобретает более сглаженный вид: максимум на кривых становится менее выраженным, а для второго компонента он исчезает в данной области размеров сэндвича. Зависимости для температур поверхности горения качественно идентичны зависимостям для скоростей. Концентрации газообразных окислителя и горючего монотонно растут на своих поверхностях и падают на «чужих». Скорости тепловыделения в газовой фазе у поверхности горения и скорость поперечного теплоприхода в зону горючего из зоны окислителя представлены на рис. 3. Сравнивая этот рисунок с рис. 1, можно заключить, что сложный вид кривых для скоростей горения обусловлен в основном соответствующими изменениями в кинетике газофазной реакции у поверхности горения при увеличении размера сэндвича, которая, в свою очередь, подвергается влиянию двух факторов: диффузионного (изменение концентраций) и теплового (изменение температур).

Интересно проследить, как меняется характер зависимости скорости горения от давления при изменении размера сэндвича. В качестве иллюстрации на рис. 4 показана зависимость скорости горения от давления для двух значений размера сэндвича. Видно, что с рос-

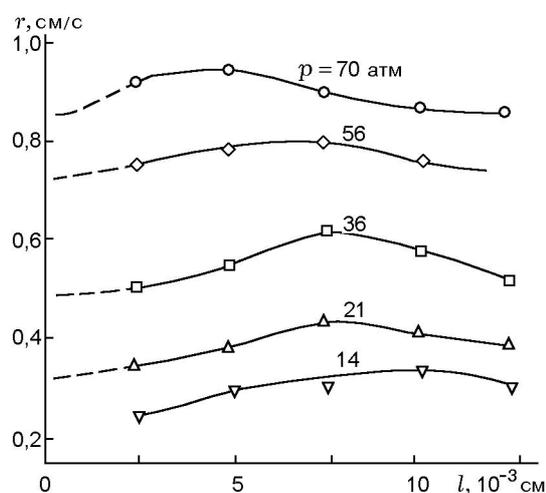


Рис. 5. Зависимость скорости горения сэндвича на основе перхлората аммония и полимерной связки (PBAN) от размера слоя горючего при разных давлениях по данным [7]

том давления и при уменьшении размеров сэндвича степень этой зависимости ослабевает. Отметим, что для $l = 0,001$ см не удается провести расчет во всем диапазоне рассмотренных давлений, так как заданные параметры кинетических констант, вернее, их соотношение не соответствует протеканию процесса в стационарном режиме в области высоких давлений.

В таблице представлены расчетные значения показателя ν в законе скорости горения:

$$\nu = \ln(m_{50}/m_{30})/\ln(p_{50}/p_{30})$$

для давлений 30 и 50 атм. Видно, что величина ν проходит через максимум и изменяется в пределах $0,3 \div 0,7$. Отметим при этом, что в рассматриваемой модели порядок газофазной реакции по давлению принят равным 1, и согласно газофазной теории горения в гомогенной среде должно быть $\nu = 0,5$. В модели сэндвич, как видно из таблицы, он принимает значения как больше, так и меньше 0,5 в силу влияния поперечного тепло- и массообмена.

Экспериментальное изучение слоевых систем наиболее полно и детально проведено в работах [7–9], где исследованы зависимости скорости горения сэндвичей, составленных из пластин перхлората аммония (или матрицы, наполненной окислителем) и углеводородных полимерных связующих, от толщины слоя полимера или матрицы при разных давлениях. В этих опытах, в отличие от принятых в наших

расчетах исходных параметров, толщина слоя окислителя намного больше толщины слоя горючего и соотношение компонентов иное. Кроме того, следует отметить, что при некоторых давлениях сгорает лишь небольшая часть окислителя, прилегающая к горючему и сравнимая с ним по размеру. То есть опытные данные, так же как и другие параметры (кинетика, термодинамика и др.), не вполне адекватны расчетам. Тем не менее мы позволили себе провести сравнение экспериментальных зависимостей с расчетными. На рис. 5 представлены экспериментальные данные [7] для сэндвича «перхлорат аммония + акрилонитрильный полибутадиен (РВАН)». Видно, что на кривых существует максимум, который имеет тенденцию к сдвигу в область меньших размеров сэндвича и росту с увеличением давления, что коррелирует с теорией (см. рис. 1). Справедливости ради необходимо отметить, что кривая при $p = 36$ атм на рис. 5 выпадает из этой закономерности. В то же время системы на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) обнаруживают противоположную закономерность, а именно сдвиг максимума вправо, но в отношении величины максимума не наблюдается какой-то определенной тенденции. Интересно также отметить, что для системы с НТРВ на некоторых кривых (см. рис. 6 в [8]) заметен минимум перед максимумом, вытекающий также из расчетов (см. рис. 1).

Таким образом, несмотря на различие исходных условий в расчетах, проведенных только для одного варианта параметров, и в экспериментах, можно говорить о вполне определенном соответствии их друг другу не только в отношении существования самих экстремумов, но и относительно некоторых деталей их поведения. Это указывает на достаточную точность представленной модели, поскольку она включает основные факторы, определяющие закономерности процесса, а именно кинетику в конденсированной и газовой фазах, теплообмен

между слоями, который наиболее существенен в твердой среде, и диффузионный массообмен в газовой среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Термическое** разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. М.: Наука, 1996.
2. **Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б.** Закономерности гетерогенного горения слоевой системы // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 5. С. 25–32.
3. **Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б.** Стационарное горение разлагающихся и испаряющихся конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 3–9.
4. **Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б.** Режимы горения летучих веществ, разлагающихся в конденсированной и газовой фазах // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 1. С. 40–47.
5. **Фролов Ю. В., Зенин А. А., Яковлев В. П.** Горение перхлората аммония в слоевой системе // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5, № 4. С. 544–549.
6. **Лейпунский О. И., Зенин А. А., Пучков В. М.** Влияние катализатора на характеристики зоны горения конденсированного вещества // Материалы 3 Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 74–77.
7. **Price E. W., Sambamurthi J. K., Sigman R. K., Panyam R. R.** Combustion of ammonium perchlorate — polymer sandwiches // Combust. Flame. 1986. V. 63, N 3. P. 381–413.
8. **Price E. W.** Effect of multidimensional flamelets in composite propellant combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 717–728.
9. **Korobeynichev O. P., Tereschenko A. G., Shvartsberg V. M., et al.** A study of flame structure of sandwich systems based on ammonium perchlorate, HMX and polybutadien binder // Flame Structure. Novosibirsk: Nauka, 1991. V. 1. S. 262.

*Поступила в редакцию 18/IV 2003 г.,
в окончательном варианте — 29/IX 2003 г.*