

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,  $a_p \approx 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $a_r \approx 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с,  $a_0 \approx 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/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 теплотери, 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  $\alpha_{Al} > \alpha_{Al}^{стex}$  ( $\alpha_{Al}^{стex}$  — количество алюминия, необходимое для восстановления оксида железа) в системе появляется «лишний» алюминий, растворяющийся в восстановленном железе. В результате при больших  $\alpha_{Al}$  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 пламен, 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»  $2\bar{R}_0 < 2\sqrt{a_s t_{\text{ign}}}$ , где  $\bar{R}_0$  — радиус зерен ПХА,  $a_s$  — температуропроводность,  $t_{\text{ign}}$  — 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  $\bar{R}_0$ ;

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:

$$\rho_s c_{ps} \left( \frac{\partial T_s}{\partial t} + U_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \right) + \frac{2\varphi_{ws}}{R_o} (1 - \eta_{ws}) (qk_o)_w (\rho_e C_{ew})^v \exp \left( -\frac{E_w}{RT_s} \right) + \varphi_o \rho_o Q_o k_{oo} (1 - \eta_o)^{n_o} \exp \left( -\frac{E_o}{RT_s} \right) - \varphi_f \rho_f k_{of} (1 - \eta_f)^{n_f} \exp \left( -\frac{E_f}{RT_s} \right), \quad (1)$$

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

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

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

Начальные и граничные условия:

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

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

$$y = 0: -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y} = \alpha_x \left( 1 - \frac{\Delta \alpha_x}{\alpha_x} \right) (T_c - T_w) + q_{rw}(T_w) + \varphi_o U_s (\rho_o h_o)_w - \varphi_f U_s (\rho_f h_f)_w + Q_{fw} \frac{\partial(\varphi_f \eta_{fw})}{\partial t} - r_v \rho_{vw} \frac{\partial(\varphi_v \eta_{vw})}{\partial t}, \quad (6)$$

где

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

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

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  $A_{\text{eff}}$  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;  $\eta = \frac{\rho_b - \rho}{\rho_b - \rho_t}$  — степень (глубина) фазового превращения компонентов;  $\rho$  — плотность;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\varphi$  — объемная доля;  $c_p, \lambda, a$  — 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;  $q, \nu$  — 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;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана;  $\alpha_x$  — 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 тела<sup>1</sup>

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

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  $\alpha_x$  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  $W_{\xi}$  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  $W_{\xi}$  будет зависеть от выбора формул для  $\alpha_x$  (см., например, [7, 8]).

<sup>1</sup>Аналогично 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]

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

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

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

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

где

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

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

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

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

В уравнениях (10)–(18) приняты следующие обозначения:  $m$  — массовая скорость горения,  $Y^*$ ,  $\xi$  — высота и безразмерная высота пламени,  $\delta_{fo}$ ,  $\delta_f$ ,  $n_f$  — порядки реакций газофазных 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  $\nu$ -го порядка [7, 8]. В начальные моменты времени, когда газовый зазор еще отсутствует (т.е.  $\eta_f$  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  $\varphi_{os}$ , а концентрация выхода кислорода при терморазложении окислителя может быть скоррелирована 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\nu'$ , которая будет зависеть от процентного содержания и типа катализатора [14, 15]

$$C_{ew} = \nu' \varphi_{\alpha} C_{\alpha} + \varphi_f C_e.$$

Считаем также, что доля продуктов терморазложения зерен окислителя  $\varphi_{fo}$ , 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

$$\tau = 0: \Theta_s = \Theta_{sb}, \eta_o = \eta_f = \eta_{ws} = 0,$$

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

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

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):  $\tau = t/t_*$ ,  $\xi = y/y_*$ ,  $\Theta = E_o(T - T_*)/(RT_*^2)$  — время, координата и температура;  $t_* = E_o(T - T_*)/(RT_*^2)$  — время,  $y_*^2 = a_s t_*$ ,  $q_* = \lambda_s RT_*^2/(y_* E_o)$ ,  $T_*$  — 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  $x$ ;

$$\Delta_f = \rho_f Q_f k_{of} (\rho_o Q_o k_{oo})^{-1} \exp[(E_o - E_f)/RT_*],$$

$$\Delta_{ws} = 2R_o^{-1} (qk_o)_w (\rho_s C_{sw})^v (\rho_o Q_o k_{oo})^{-1} \exp[(E_o - E_w)/RT_*],$$

$$\Delta_o = \frac{2}{R_o} \frac{A_o}{\gamma_o} \frac{\rho_s c_{ps} RT_*}{\sqrt{2\pi RT_*/M_o}} \frac{RT_*^2}{E_o} (\rho_o Q_o k_{oo})^{-1} \exp(E_o/RT_*),$$

$$\Delta_f = \left[ \frac{Y_f^*}{y_*} \exp(-\xi_f) \right] \frac{\rho_f Q_f k_{of} \rho_{f*}}{\rho_o Q_o k_{oo}} \exp\left(\frac{E_o - E_f}{RT_*}\right)$$

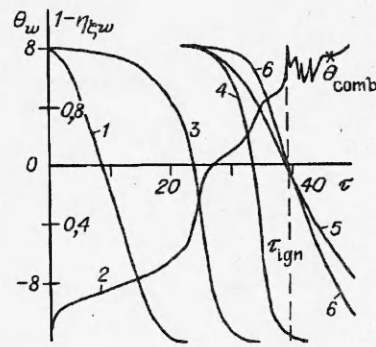
— параметры, характеризующие интенсивности реакций терморазложения горючего-связующего, гетерогенного окисления, испарения компонентов системы с развитой поверхности и тепловыделение на поверхности за счет газофазных реакций при  $n_f = 2$ ;  $\text{Da}_s = y_* U_s/a_s$  — число Дамкеллера [10];  $\bar{p}_{ow}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

В уравнениях (19)—(21) и в граничном условии (24) число  $\text{Da}_s$  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  $\xi$ , нестационарная задача (1)—(9) сведена к системе нелинейных интегральных уравнений типа Вольтерра.

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



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  $\tau_{ign}$  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/м<sup>3</sup>,  $C_{pf} = 1,605$  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<sup>-1</sup>,  $\rho_o = 1900$  кг/м<sup>3</sup>,  $C_{po} = 1,295$  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<sup>-1</sup>,  $Q_o = 1200$  кДж/кг,  $E_w = 57$  кДж/моль,  $q_w = 3600$  кДж/кг,  $k_{ow} = 2000$  (кг/(м<sup>2</sup>·с))·(м<sup>3</sup>/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)<sup>0,5</sup>/(м<sup>2</sup>·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)<sup>0,5</sup>/(м<sup>2</sup>·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<sup>-1</sup>,  $T_{fs} = 1400$  К,  $M_{fo} = M_{ff} = 0,036$  кг/моль,  $E_f = 42$  кДж/моль,  $k_{of} = 3,1 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>/(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).



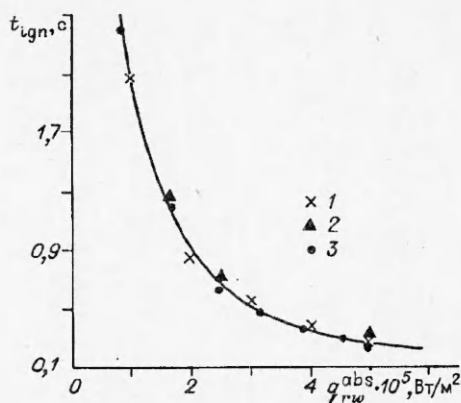


Рис. 2. Зависимость времени зажигания смеси ПММА + ПХА со стехиометрическим соотношением компонентов ( $\chi = 1$ ) от величины поглощенного лучистого потока при  $p_e = 0,1$  МПа и  $C_e = 0,23$ .  
1 – расчет по (1) – (9), 2 – расчет по брутто-реакции, 3 – эксперимент [19].

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]), параметрами которой определены через характеристики и объемные доли исходных компонентов. Расхождение не превышает  $\sim 10\%$ , 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  $\sim 1,9$  раза. Увеличение зерен ПХА в 3,5 раза приводит к росту  $t_{ign}$  до  $\sim 30\%$ , 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  $\chi$ . 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/м<sup>2</sup>.  
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).

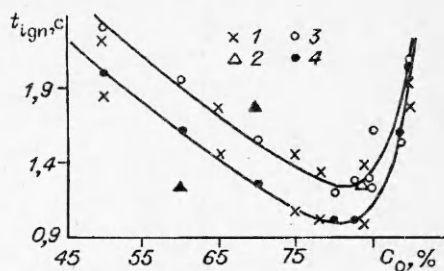
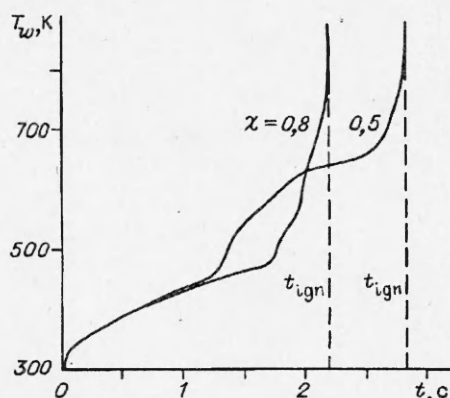


Рис. 4. Осциллограмма записи температуры поверхности от времени образца из ПММА + ПХА.



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

Проанализируем с помощью предложенной модели зависимости  $t_{ign}(p_e)$  и  $t_{ign}(C_e)$  при воздействии на модельный состав ПММА + ПХА лучистым потоком  $q_{r,v}^{abc} = 1,7724 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup> [19]. Из опытных данных известно, что  $p_e$  и  $C_e$  существенно влияют на зажигание гетерогенных систем на основе ПХА до  $p_e \leq 2$  МПа. На рис. 6 приведены результаты расчетов  $t_{ign} = f(p_e, C_e)$  для стехиометрической смеси ПММА + ПХА с привлечением экспериментальных данных из [21]. Обнаружена сильная зависимость  $t_{ign}(p_e)$  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  $q_{r,v}^{abc} > 10^6$  Вт/м<sup>2</sup> [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  $\tau_{swit}$  внешнего источника лучистого нагрева. Серия кривых 1 соответствует одно-, а 2 — двухкомпонентному топливу. Расчеты проведены по данным работы [6]

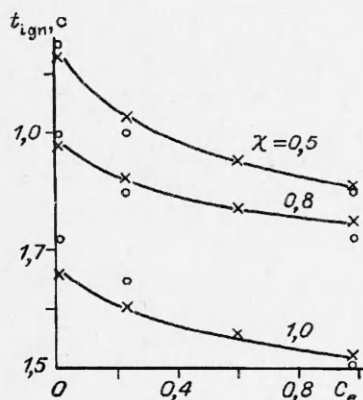


Рис. 5. Зависимость времени зажигания от концентрации кислорода в потоке газа для различных смесевых составов ПММА + ПХА;  $T_e = 1200$  К,  $T_{max} = 1330$  К,

$$A_{eff} = 0,53, \beta_x = 600 \text{ с}^{-1}, p_e = 0,1 \text{ МПа.}$$

x — расчет по (1) — (9), o — эксперимент.

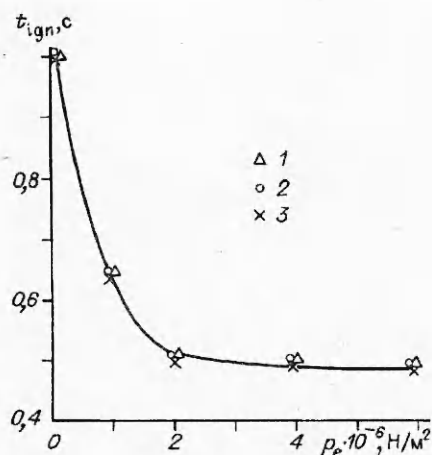


Рис. 6. Зависимость  $t_{ign}(p_e)$  при зажигании лучистым потоком ПММА + ПХА ( $\gamma = 1$ ,  $R_o = 27,5 \cdot 10^{-6}$  м).  
 $C_e$ : 1 — 0,2 — 0,23, 3 — 0,98.

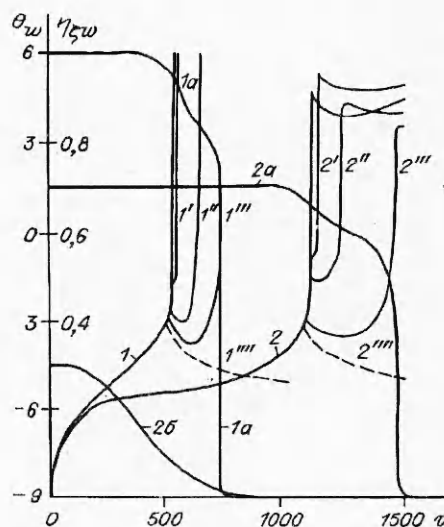


Рис. 7. Расчетные зависимости  $\Theta_w(\tau)$ ,  $\eta_{ow}(\tau)$  (1a, 2a) и  $\eta_{fw}(\tau)$  (2б) при импульсном подводе тепла  $q_{rw}$  с различными  $\tau_{\text{имп}}$ . Кривые воспламенения: 1 — 530, 1' — 520, 1'' — 510, 1''' — 505; 2 — 1150, 2' — 1140, 2'' — 1130, 2''' — 1113; кривые погасания: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

