

О НЕСТАЦИОНАРНОМ ГОРЕНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПОРОХА

О. Я. Романов

Основные особенности горения двухкомпонентных порохов обусловлены различием в кинетических и теплофизических свойствах компонентов и выражаются в сложной, неоднородной структуре зоны горения. Она имеет нестационарный характер даже при постоянных внешних условиях в случае грубого размельчения компонентов (гетерогенные системы) и пространственно разделенные уровни окончания химической реакции в конденсированной фазе (к-фазе) при их дроблении до молекулярного уровня (гомогенные системы) [1, 2]. Суммарно эти особенности, как правило, не учитываются в моделях, привлекаемых для описания горения таких порохов [3, 4].

В настоящей статье рассматриваются две модели горения двухкомпонентных порохов в рамках квазиодномерной феноменологической теории нестационарного горения. Предпринята попытка учесть влияние на скорость горения при переменном давлении (или другом внешнем параметре) кинетических и теплофизических свойств компонентов и их случайного пространственного расположения в массе пороха.

К обоснованию математической модели

В общем случае скорость горения двухкомпонентного пороха может быть представлена как функция давления P , начальной температуры T_n , размера частиц d и объемной доли одного из компонентов α . Рассматриваются системы, в которых газификация происходит без образования расплава на поверхности; порядок химических реакций в газовой фазе не зависит от давления. Теплофизические и кинетические параметры являются функциями пространственных координат в соответствии с пространственным расположением компонентов в толще пороха. Сочетание этих параметров таково, что реализуется характерный для пороха односвязный фронт горения (случай объемного выгорания не рассматривается), распространяющийся вдоль оси x (рис. 1). При наличии преимущественного протекания процесса в одном направлении широко используются приближенные методы расчета, основанные на осреднении параметров по характерному сечению процесса в плоскости, перпендикулярной основному направлению [5—7].

Чтобы сформулировать аналогичные квазиодномерные модели применительно к горению двухкомпонентных порохов, нужно оценить характерные времена и размеры. Размеры определяются методами теории подобия.

На рис. 1 показан возможный вариант структуры зоны горения. В к-фазе справедливы уравнения сохранения тепла и массы

$$c\rho(\partial T/\partial t) = (\partial/\partial x)\lambda(\partial T/\partial x) + (\partial/\partial y)\lambda(\partial T/\partial y) + (\partial/\partial z)\lambda(\partial T/\partial z) + \rho QZ(1-\beta)^n e^{-E/RT}, \quad (1)$$

$$\partial\beta/\partial t = Z(1-\beta)^n e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где t, x, y, z — время и координаты; c, ρ, λ — теплоемкость, плотность и теплопроводность; T — температура, β — концентрация прореаги-

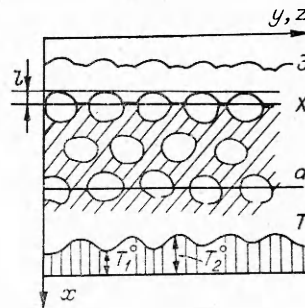


Рис. 1.

ровавшего вещества (относительная); n — порядок химической реакции с тепловым эффектом Q , предэкспонентом Z и энергией активации E .

Зависимость теплофизических и кинетических параметров от координат в общем случае имеют случайный характер. При близких значениях размеров частиц в приближении, достаточном для оценок, они могут считаться периодическими функциями с периодом порядка d (линейного размера частиц компонентов). На границах разделов параметры изменяются скачком от значений с индексом 1 (компонент 1) до значений с индексом 2 (компонент 2).

Текущее положение поверхности X определяется соотношением

$$X(yz) = X_n + \int_0^t u(y, z) dt, \quad (3)$$

где u — скорость перемещения границы раздела с учетом ее деформации; n — индексы начальных величин.

Безразмерные компоненты (критерии) определяются из уравнений (1), (3) стандартным путем [8, 9]. Вследствие справедливости уравнений (1), (2) в объемах, занимаемых каждым из компонентов, получаем критерии, характеризующие распространение процесса в k -фазе вдоль оси x :

$$K_1 = \frac{\kappa_i t_i}{x_i^2}; \quad K_2 = \frac{Z_i (1 - \beta_i)^{n_i} e^{-E_i/RT_i t_i}}{\beta_i}; \quad K_3 = \frac{Q_i \beta_i}{c_i (T_i - T_n)} \quad (i=1; 2).$$

Вдоль оси y (аналогично вдоль оси z)

$$K_4 = t_i (\lambda_2 T_2^0 - \lambda_1 T_1^0) / y^2 (c_2 \rho_2 T_2^0 - c_1 \rho_1 T_1^0); \quad K_5; \quad K_5 = t_i / (\beta_2^0 - \beta_1^0) \cdot [Z_2 (1 - \beta_2^0)^{n_2} e^{-E_2/RT_2^0} - Z_1 (1 - \beta_1^0)^{n_1} e^{-E_1/RT_1^0}].$$

Здесь κ — температуропроводность; индексами $i=1, 2$ обозначены параметрические величины согласно нумерации компонентов. Параметрические значения концентрации и температуры выбраны на поверхности X . Значения T^0 и T_2^0 берутся, как показано на рис. 1; β_1^0, β_2^0 аналогично.

Уравнение (3) дает критерии $K_6 = u_i t_i / x_i$.

Поскольку значения скоростей перемещения границы k -фазы по каждому из компонентов u_i при стационарных внешних параметрах в среднем равны, то критерии

$$K_7 = K_2 \cdot K_1 / K_6^2 = (\kappa_i Z_i / u_i^2 \beta_i) (1 - \beta_i)^{n_i} e^{-E_i/RT_i}$$

имеют близкие значения, что приводит к различию в значениях температуры поверхности T_i , а следовательно, и к разнице l в уровнях окончания химической реакции в k -фазе (см. рис. 1).

Из K_1 и K_2 получаем характерные времена и размеры зон химических реакций в k -фазе:

$$t_p = \beta_i [Z_i (1 - \beta_i)^{n_i} e^{-E_i/RT_i}]^{-1}; \quad x_p = \sqrt{\kappa_i \beta_i} [Z_i (1 - \beta_i)^{n_i} e^{-E_i/RT_i}]^{-1/2}.$$

Из K_1 и K_6 — характерные времена и размеры зон подогрева в k -фазе

$$t_n = \kappa_i / u_i^2; \quad x_n = \kappa_i / u_i.$$

При условии, что теплофизические параметры компонентов не сильно отличаются, в зоне подогрева K_6 и K_4 дают $y_n = \sqrt{\kappa_i |\kappa_2 - \kappa_1|} / u_i$.

В контактном участке реакционной зоны компонента 2 с частицей 1 при $l \gg x_p$ можно пренебречь эффектом химической реакции 1 в K_5 и тогда с использованием K_4 получаем характерный поперечный размер на уровне реакционной зоны компонента 1

$$y_p = [Z_1 |\kappa_2 - \kappa_1| (1 - \beta_1)^{1-n_1} e^{-E_1/RT_1}]^{-1/2}.$$

Для величины l имеем оценку $l \sim \kappa_i (T_1 - T_2) / u_i (T_i - T_n)$.

Из уравнений газовой динамики, теплообмена и диффузии в зоне подогрева газовой фазы [10] для преимущественного течения газа вдоль координаты x в пренебрежении сжимаемостью, естественной конвекцией и химическими реакциями (стандартные допущения в теории горения конденсированных веществ) получаем следующие критерии:

$$Re_x = \rho_i U_i x_i / \mu_i; \quad Ho = U_i t_i / x_i; \quad Fo = \kappa_i t_i / y_i^2; \quad C_i = y_i / x_i.$$

$$Re_y \cdot C = \rho_i U_i y_i^2 / \mu_i x_i; \quad Pr = \nu_i / \kappa_i; \quad Le = D_i / \kappa_i \quad (i = 1; 2).$$

Здесь U — скорость газа, μ , ν , D — динамическая и кинематическая вязкость, коэффициент диффузии, индекс i относится к продуктам газификации компонентов пороха.

При $Pr = Le = 1$ в зоне подогрева газовой фазы приходим к значениям, полученным в [11] анализом размерностей

$$x_r = D_i / U_i; \quad t_r = D_i / U_i^2; \quad y_r = \sqrt{D_i x_r / U_i} = D_i / U_i$$

Из выражений для Re_y , C , Pr , Le можно определить толщину зоны перемешивания газообразных компонентов в газовой фазе (по порядку величины $x_c = U_i d^2 / D_i$). При $x_c \ll x_r$ горение происходит в кинетическом режиме, при противоположном соотношении — в диффузионном.

Для газа, движущегося в зазоре l , вместо Fo удобно использовать критерий $Nu = \alpha_r \Delta / \lambda$, где α_r — коэффициент теплоотдачи; $\Delta = d$ при $d^2 \ll \nu_i l / U_i$, $\Delta = l$, если $d^2 \gg \nu_i l / U_i$. В первом случае $\alpha_r d / \lambda \gg 1$ [9], характерное время можно определить для любого из двух механизмов теплопереноса, конвективного или молекулярного. Во втором случае характерный размер равен толщине пограничного слоя $y_i = \delta \sim l / \sqrt{U_i l / \nu_i}$, соответствующее время $t_i = l / U_i$, $x_i = l$.

Рассмотрим предельные варианты сочетаний характерных параметров, которые позволяют построить простейшие модели в квазиодномерном приближении.

При горении пороха, состоящего из высокополимера и легколетучего компонента, растворителя, характерный размер d не превышает поперечника надмолекулярной структуры, состоящей из пакета «сшитых» между собой макромолекул [12]. Растворитель, газифицируясь (вскипая) при относительно невысокой температуре T_1 , фильтруется через поровое пространство второго компонента, разлагающегося при значительно более высоких температурах, T_2 (рис. 2). В этом случае все размеры y_n , x_n , x_p , y_p , l , y_i намного превышают d . Нестационарность горения при постоянном давлении обусловлена возможными флуктуациями концентрации компонентов в пороховой массе линейного размера порядка x_n , y_r . Используемая модель (А) представляет собой сочетание полубесконечного тела и пластины толщиной l (y, z) с движущимися границами, на которых происхо-

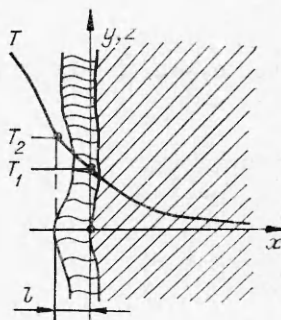


Рис. 2.

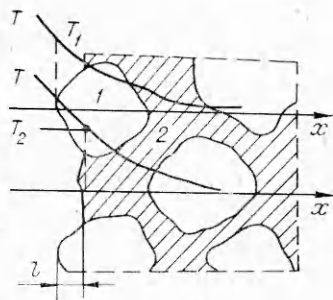


Рис. 3.

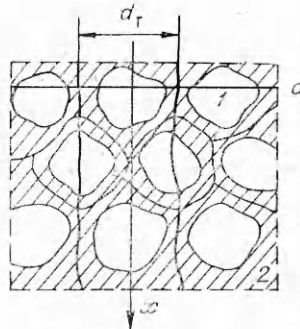


Рис. 4.

дит газификация компонентов. В зоне l протекающий (фильтрующий) газ находится в термодинамическом равновесии с каркасом (в силу тех же оценок). Модель не пригодна, если l лимитируется некинетическими факторами.

При достаточно большом размере частиц d , приводящем к сочетанию $x_n \sim d$, $y_n \sim d$, $y_p \ll d$, $y_l \ll d$, $y_n \ll d$, и условию $x_p \ll x_n$ допустимо использовать модель (рис. 3), в которой пренебрегается переносом тепла в поперечном направлении (координаты y, z) по сравнению с переносом в основном направлении (x) между частицами компонентов в k -фазе и в зоне l между газом и k -фазой (модель В). Температурные профили в k -фазе под участками поверхности горения каждого из компонентов могут рассматриваться независимо друг от друга. Нестационарность процесса обусловлена дискретным расположением компонентов.

Теоретически возможны и другие сочетания параметров, позволяющие использовать квазиодномерные модели. Их математическое описание аналогично указанным двум.

Постановка задачи

Необходимость определения в рамках квазиодномерной модели характерного сечения, на котором должно быть проведено осреднение параметров, приводит к понятию индивидуально горящей трубки пороха. Возможен общий подход к ее определению в моделях А и В.

На рис. 4 показано взаимное расположение компонентов в толще пороха 1 и 2 — области избытка компонентов 1 и 2 над средним значением (А) или дискретно расположенных компонентов (В). Выделена трубка, ориентированная вдоль оси x . Ее поперечный размер $d_r(x)$ получается как естественный параметр структуры пороха. В произвольной полости $x=a$, перпендикулярной оси x , он равен расстоянию между точками с экстремальной объемной долей одного из компонентов (А) или между центрами тяжести сечений частиц (В). Во втором случае $d_r = d/(1-\alpha)^{1/2}$, где α — доля площади поперечного сечения, занятая вторым компонентом.

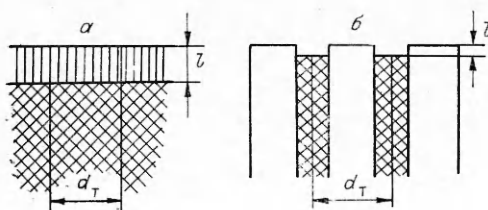


Рис. 5.

Рассмотрим горение такой трубки в направлении x . В первом приближении предполагается отсутствие тепломассообмена с соседними трубками, отличающимися смещенным расположением компонентов вдоль координаты x , и адиабатическое течение газофазной химической реакции. Во

втором приближении возможно учесть тепломассообмен в поперечном направлении.

На рис. 5 показаны базисные стационарные аналоги рассчитываемых моделей горения: гомогенная система с равномерным распределением компонентов по объему пороха и различием в кинетических параметрах химических реакций компонентов, стационарно горящая при постоянном давлении (А), d_r — произвольно; слоевая система с постоянным сечением столбиков компонентов по координате x , стационарно горящая в диффузионном или смешанном режимах (В). Флуктуации концентрации (А) и дробление компонентов в частицы сложной формы (В) обуславливают нестационарный режим горения. Зоны химических реакций в k -фазе компонентов 1 и 2 полагаются безынерционными, бесконечно тонкими [13, 14] и сосредоточены в сечениях с продольной координатой $x=0$ и $x=l$ соответственно. Область $0 \leq x < \infty$ занята массой пороха исходного состава, $-l \leq x < 0$ — компонентом 2 и продуктами горения. В области $-\infty < x < -l$ происходит смещение (в модели В) и газофазная химическая реакция продуктов газификации компонентов; в нестационарном режиме горения она может считаться безынерционной [14]. Поэтому для массовой скорости горения m в газовой фазе справедливо функциональное соотношение

$$m = m [P, T_1, f_1, f_1^+, T_2, f_2, f_2^+, Q, d, \alpha, (m_1\alpha/m)_d; (m_1\alpha/m)_\alpha] \quad (4)$$

при выполнении уравнения неразрывности

$$m = m_1\alpha + m_2(1-\alpha). \quad (5)$$

Здесь P — давление (комплекс внешних параметров), T — температура, f и f^+ — внутренний и внешний градиенты температуры на границе компонента, Q — количество тепла, выделяемого за счет химической реакции. Параметры с индексами 1 и 2 осреднены по частям площади поперечного сечения трубки, занимаемой первым и вторым компонентом, параметры без индекса — по всему поперечному сечению. В любой произвольный момент времени вследствие различия в значениях u_1 и u_2 (линейных скоростей горения) и безынерционности газовой фазы в ней осуществляется режим горения, соответствующий стационарному горению систем, представленных на рис. 5, мгновенно реагирующих на изменение T , d и α . Параметр $(m_1\alpha/m)_d$ учитывает уширение струи продуктов быстрогорящего в данный момент компонента и сужение струи медленногорящего, что эквивалентно изменению дисперсности компонентов. Соответствующая зависимость может быть получена в результате перестройки теоретической или опытной зависимости $m_0(d)$ в зависимость m_0 от $d\sqrt{1-(m_{10}\alpha/m_0)}$ (0 — индекс стационарных величин).

Своей структурой комплекс $d\sqrt{1-(m_{10}\alpha/m_0)}$ обязан влиянию на скорость горения соотношения расходов продуктов газификации компонентов. Перестройка осуществляется изменением масштаба оси абсцисс, заменой d на значения $d\sqrt{1-(m_{10}\alpha/m_0)}$ на графике $m_0(d)$, так как в стационарном режиме $m_{10} \neq m_0$ при $\rho_1 \neq \rho_2$. Нарушение равенства $u_1 = u_2$ в нестационарном режиме изменяет значение комплекса $d\sqrt{1-(m_{10}\alpha/m)}$. Одновременно на величине m сказывается и текущее изменение состава продуктов газификации твердых компонентов, обусловленное соотношением их мгновенных расходов, воздействие параметра $(m_1\alpha/m)_\alpha$. Оно может быть установлено в результате аналогичной перестройки зависимости m_0 от массовой доли одного из компонентов в зависимость m_0 от $1-\alpha(m_{10}/m_0)$. При этом предполагается ($Pr = Le = 1$), что выравнивание скорости потока по сечению рассматриваемой трубки в основном завершается выше по потоку фронта пламе-

ни, местоположение и форма которого зависят дополнительно от кинетических и диффузионных параметров компонентов газовой фазы.

В рамках рассматриваемой задачи

$$Q = Q [P, T_1, f_1, f_1^+, T_2, f_2, f_2^+, \alpha, (m_1\alpha/m)_\alpha], \quad (6)$$

$$m_1 = m_1(P, T_1, f_1, f_1^+, Q_1), \quad (7)$$

$$m_2 = m_2(P, T_2, f_2, f_2^+, Q_2), \quad (8)$$

$$\lambda_2 f_2 = \lambda_2 f_2^+ - m_2 Q_2, \quad (9)$$

$$Q_1 = Q_1(P, T_1, f_1, f_1^+), \quad (10)$$

$$Q_2 = Q_2(P, T_2, f_2, f_2^+), \quad (11)$$

$$dl/dt = u_1 - u_2. \quad (12)$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности, t — время.

Далее целесообразно ввести разделение на два предельных варианта расчета, применительно к моделям А и В. В первом случае

$$\partial T/\partial t = (\partial/\partial x) \kappa_1 (\partial T/\partial x) + u_1 (\partial T/\partial x); \quad 0 \leq x < \infty, \quad (13)$$

$$\lambda_1 f_1 = \lambda_1 f_1^+ - m_1 Q_1, \quad (14A)$$

$$\partial T/\partial t = (\partial/\partial x) \kappa_2 (\partial T/\partial x) + u_1 (\partial T/\partial x); \quad -l \leq x < 0, \quad (15A)$$

$$x = -l \quad T = T_2; \quad x = 0 \quad T = T_1; \quad x \rightarrow \infty \quad T \rightarrow T_\infty, \quad (16A)$$

где κ — температуропроводность (дополнительная буква в порядковом номере формулы означает принадлежность только к данной модели).

Во втором случае (модель В) в дополнение к (4) — (13) имеем

$$(\partial T/\partial t) = (\partial/\partial x) \kappa_2 (\partial T/\partial x) + u_2 (\partial T/\partial x); \quad -l \leq x < \infty, \quad (17B)$$

$$\lambda_1 f_1 = \lambda_1 f_1^+ - m_1 Q_1, \quad (18B)$$

$$x = 0 \quad T = T_1, \quad x \rightarrow \infty \quad T \rightarrow T_\infty; \quad x = -l \quad T = T_2. \quad (19B)$$

К полученным соотношениям следует добавить зависимости осредненных по площади поперечного сечения диаметра частицы $d(x)$ и величины $\alpha(x)$, а также зависимости осредненных по своим частям площади поперечного сечения $\kappa_1(x)$ и $\kappa_2(x)$. Удобно эти совместно стационарные стохастические процессы представить в виде рядов Фурье по x ; $P(t)$ полагается известной функцией. Начальные условия задачи — реализации случайных температурных профилей в k -фазе каждого из компонентов в установившемся режиме горения ($P = \text{const}$) в момент времени $t = 0$.

К системе уравнений применим метод Зельдовича-Новожилова [13, 14]. Уравнения (5), (11), (13), (14A), (16A) и (5), (11) соответственно для моделей А и В следует решать совместно с соотношениями:

$$u_i = u_i [P, f_i, \alpha, d, (m_1\alpha/m)_d, (m_1\alpha/m)_\alpha]; \quad i = 1; 2. \quad (20)$$

$$T_i = T_i [P, f_i, \alpha, d, (m_1\alpha/m)_d, (m_1\alpha/m)_\alpha]; \quad i = 1; 2. \quad (21)$$

Решение в линейном приближении

Введем безразмерные переменные $\vartheta = (T - T_0(x)) / (T_1 - T_\infty)$;

$$\xi_i = u_0 x / \kappa_{i0}; \quad \xi_2 / \xi_1 = a; \quad \eta = u_0^2 \left(t + \int_0^t v_1 dt \right) / \kappa_{10}; \quad i = 1; 2.$$

Здесь и ниже 0 — индекс базисных стационарных и масштабных величин и функций, $v_i = u_i/u_0 - 1$; $v = u/u_0 - 1$, ξ_i — две формы задания безразмерной координаты в движущейся системе координат, причем на границе нетермостойкого компонента $\xi_i = 0$; η — координата границы нетермостойкого компонента в неподвижной системе координат, переменная величина, однозначно связанная с временем.

Осуществим переход от системы координат (x, t) к (ξ_i, η) , предварительно введя величины, соответствующие базисному стационарному режиму

$$k_i = \partial \ln u_0 / \partial T_n \cdot (T_{i0} - T_n), \quad r_i = \partial T_{i0} / \partial T_n, \quad v_j = \partial \ln u_0 / \partial \ln X_j, \quad \mu_{ij} = \frac{\partial T_{i0} / \partial \ln X_j}{T_{i0} - T_n},$$

$$g = [T_{20} - T_{10} + b(T_{10} - T_n)(1 - q)] / (T_{20} - T_n), \quad b = c_1 \rho_1 / c_2 \rho_2,$$

где X_j — любой из трех независимых параметров P , $d\sqrt{1 - (m_{10}\alpha/m_0)}$, $\alpha[1 - (m_{10}\alpha/m_0)]$ ($j=1; 2; 3$), которые совместно с T_n определяют масштабные значения u_0 , T_{i0} , $q = Q_{10}\alpha_0/c_2(C_{10} - T_n)$, безразмерные величины $\varphi_1 = (\partial\theta/\partial\xi_1)_{\xi_1=0}$, $\varphi_2 = (\partial\theta/\partial\xi_2)_{\xi_2=-\sigma}$; $\sigma = u_0 l / \kappa_{20}$, $v = P/P_0 - 1$, канонические представления случайных процессов $d(x)$; $\alpha(x)$; $\kappa_i(x)$ в виде разложений в ряды Фурье с комплексными случайными амплитудами

$$d = d_0 [1 + \Sigma D_n \exp(in\eta)], \quad \alpha = \alpha_0 [1 + \Sigma A_n \exp(in\eta)],$$

$$\kappa_1 = \kappa_{10} [1 + \Sigma K_{1n} \exp(in(\xi_1 + \eta))], \quad \kappa_2 = \kappa_{20} [1 + \Sigma K_{2n} \exp(in(\xi_2 + a\eta))].$$

Суммирование по n ведется в пределах $-\infty, +\infty$. Величины φ , Φ_i , v , v_i , σ , ν , комплексные случайные амплитуды, а также интегралы

вида $\frac{u_0}{\kappa_{i0}} \int_0^t (v - v_i) dt$ предполагаются много меньше 1.

Воспользовавшись интегральным преобразованием Лапласа

$$\bar{F}(p) = \int_0^t e^{-p\eta} F(\eta) d\eta,$$

получаем для модели А

$$\bar{v} = \bar{v}_1 \alpha_1 + \bar{v}_2 \alpha_2; \quad \alpha_1 = \alpha_0 (m_{10}/m_0); \quad \alpha_2 = (1 - \alpha_0) m_{20}/m_0, \quad (22)$$

$$p\bar{\sigma} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2 + \sigma_0, \quad (23)$$

$$p\bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}_{\xi_1}'' + \bar{\vartheta}_{\xi_1}' - e^{-\xi_1} \left(\bar{v}_1 + \sum \frac{in}{p - in} K_{1n} e^{in\xi_1} \right); \quad 0 \leq \xi_1 < \infty, \quad (24)$$

$$\frac{p\bar{\vartheta}}{a} = \bar{\vartheta}_{\xi_2}'' + \bar{\vartheta}_{\xi_2}' - e^{-\xi_2} \left(\bar{v}_1 + \sum \frac{in}{p - in} K_{2n} e^{in\xi_2} \right); \quad -\sigma \leq \xi_2 < 0, \quad (25A)$$

$$\xi_1 \rightarrow \infty \quad \bar{v} \rightarrow 0; \quad \xi_1 = \xi_2 = 0 \quad \bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}_1; \quad \xi_2 = -\sigma \quad \bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}_2,$$

где штрихами отмечены производные по ξ_i , а для упрощения выкладок принято $Q_1 = Q_{10} = \text{const}$.

Решая (24) и (25A) с учетом (23), имеем связи

$$\bar{\vartheta}_1 = - \left(\frac{1}{2} + z \right) \bar{\vartheta}_1 + \bar{v}_1 / p \cdot \left(\frac{1}{2} - z \right) + \sum \frac{n^2 - in(z - 1/2)}{(p - in)(n^2 + in + p)} K_{1n};$$

$$z = \sqrt{\frac{1}{4} + p}, \quad (26)$$

$$\bar{\vartheta}_2 = \bar{\vartheta}_1 + ab \frac{1 - q}{p} (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)(1 + \sigma_0) + \sigma_0 \bar{\vartheta}_2 + \sum \frac{inab(1 - q)}{(p - in)(n^2 + ina + p)} K_{2n}. \quad (27A)$$

Перестроим стационарные зависимости $u_0(P, T_n, \alpha, d)$; $T_{i0}(P, T_n, \alpha, d)$ в соотношения (20) и (21) по способу, изложенному в [14], предполагающему использование стационарных связей для градиентов температуры на границах

$$f_{10} = -u_0/\kappa_{10} \cdot (T_{10} - T_n); \quad f_{20} = -u_0/\kappa_{20} (T_{20} - T_n) - \lambda_1/\lambda_2 \cdot f_{10} + u_0 \rho_1/\lambda_2 \cdot Q_1.$$

В результате линеаризации (20) и (21) имеем

$$\begin{aligned} h_1 \bar{v}_1 &= -k_1 \bar{\varphi}_1 + \varepsilon_1 \bar{v} + \alpha_1 \varepsilon (\bar{v}_2 - \bar{v}) + \Sigma (\varepsilon_2 D_n + \varepsilon_3 A_n) / (p - in), \\ h_1 \bar{\vartheta}_1 &= -r_1 \bar{\varphi}_1 + \gamma_1 \bar{v} + \alpha_1 \gamma (\bar{v}_2 - \bar{v}) + \Sigma (\gamma_2 D_n + \gamma_3 A_n) / (p - in), \\ h_2 \bar{v}_2 &= -k_2 \bar{\varphi}_2 + \delta_1 \bar{v} + \alpha_1 \delta (\bar{v}_2 - \bar{v}) + \Sigma (\delta_2 D_n + \delta_3 A_n) / (p - ina), \\ h_2 \bar{\vartheta}_2 &= -r_2 \bar{\varphi}_2 + \xi_1 \bar{v} + \alpha_1 \xi (\bar{v}_2 - \bar{v}) + \Sigma (\xi_2 D_n + \xi_3 A_n) / (p - ina), \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь $h_1 = k_1 + r_1 - 1$; $h_2 = k_2 + r_2 - r_1 + b(r_1 - 1)$; $\xi = 1/2 \xi_2 + \xi_3$;

$\varepsilon = 1/2 \varepsilon_2 + \varepsilon_3$; $\gamma = 1/2 \gamma_2 + \gamma_3$; $\delta = 1/2 \delta_2 + \delta_3$; $k_2 = g \cdot k_2$;

$\varepsilon_j = v_j r_1 - k_1 \mu_{1j} - v_j$; $\delta_j = v_j (r_2 - r_1 + b r_1) - k_2 (\mu_{2j} - \mu_{1j} + b \mu_{1j}) - b v_j$;

$\gamma_j = \mu_{1j} k_1 - r_1 v_j - \mu_{1j}$; $\xi_j = \mu_{2j} (k_2 - r_1 + b r_1) - r_2 (v_j - \mu_{2j} + b \mu_{1j}) - b \mu_{2j}$.

Уравнения (22), (26), (27A) и (28) есть полная система линейных алгебраических уравнений. Находим

$$\bar{v} = D_v / D. \quad (29)$$

В правой части (29) отношение соответствующих определителей, полиномов четвертой степени от $z = \sqrt{p+1/4}$.

В модели В имеем

$$(p/a) \bar{\vartheta} = \bar{\vartheta}_{\xi_2}'' + \bar{\vartheta}_{\xi_2}' - H \cdot e^{-\xi_2} \left(\bar{v}_2 + \sum \frac{in}{p - ina} K_{2n} e^{in \xi_2} \right);$$

$$H = (T_{20} - T_n) / (T_{10} - T_n); \quad \xi_2 = -\sigma \bar{v} = \bar{v}_2 \quad \text{и} \quad \xi_2 \rightarrow \infty \quad \bar{\vartheta} \rightarrow 0;$$

$$\bar{\varphi}_2 = - \left(\frac{1}{2} + z_a \right) \bar{\vartheta}_2 + a \bar{v}_1 \left(\frac{1}{2} - z_a \right) / p + \sum \frac{n^2 - in \left(z_a - \frac{1}{2} \right)}{(p - ina) (n^2 a + ina + p)} K_{2n};$$

$$z_a = \sqrt{\frac{1}{4} + p/a}. \quad (30)$$

Система уравнений включает в себя (22), (26), (28) и (30), причем в этом случае $k_2 = k_2$; $h_2 = k_2 + r_2 - 1$; $\delta_j = v_j r_2 - k_2 \mu_{2j} - v_j$; $\xi_j = \mu_{2j} k_2 - r_2 v_j - \mu_{2j}$. В результате ее решения приходим к (29), но здесь определители — полиномы от z_a и z суммарно 4-й степени.

Нахождение оригинала проводится стандартным путем [15]. В стохастической части выражения отбрасываются затухающие с увеличением η члены (установившийся процесс), неслучайная часть, зависящая от v (η), записывается полностью.

Например, в модели В можно найти с точностью до членов порядка квадратов величин ε_l , γ_l , δ_l , ξ_l ($l=2, 3$) аналитические выражения корней полинома $D(z, z_a)$ в (29), и тогда стохастическая составляющая v_s ($v=0$) определяется соотношениями

$$v_s(\eta) = \frac{C_1(in)}{F_1(in)} \left[\alpha_1 + \alpha_2 \frac{G_2(in)}{F_2(in)} \right] e^{inn} + \frac{C_2(in)}{F_2(in)} \left[\alpha_1 + \alpha_2 \frac{G_1(in)}{F_1(in)} \right] e^{inn},$$

$$\begin{aligned} C_1(p) &= \sum \left\{ D_n \left[(\gamma_2 k_1 - \varepsilon_2 r_1) \left(\frac{1}{2} + z \right) + \varepsilon_2 (k_1 + r_1 - 1) \right] + A_n \left[(\gamma_3 k_1 - \right. \right. \\ &\left. \left. - \varepsilon_3 r_1) \left(\frac{1}{2} + z \right) + \varepsilon_3 (k_1 + r_1 - 1) \right] + K_{1n} r_1 \frac{n^2 - in(z - 1/2)}{n^2 + in + p} \right\} (z + 1/2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_2(p) &= \sum \left\{ D_n \left[(\xi_2 k_2 - \delta_2 r_2) \left(\frac{1}{2} + z_a \right) + \delta_2 (k_2 + r_2 - 1) \right] + A_n \left[(\xi_3 k_2 - \right. \right. \\
&\left. \left. - \delta_3 r_2) \left(\frac{1}{2} + z_a \right) + \delta_3 (k_2 + r_2 - 1) \right] + a r_2 K_{2n} \frac{n^2 - in(z_a - 1/2)}{n^2 a + in + p} \right\} (z_a + 1/2), \\
F_1(p) &= z^2 (r_1 + \varepsilon r_1 - \gamma k_1) + z [1 - k_1 + \varepsilon (r_1 - 1) - \gamma k_1] + \\
&\quad + 1/4 (2k_1 + 2 - r_1) + \varepsilon (r_1 - 2)/4 - \gamma k_1/4, \\
F_2(p) &= z_a^2 (r_2 + \delta r_2 - \xi k_2) + z_a [1 - k_2 + \delta (r_2 - 1) - \xi k_2] + \\
&\quad + 1/4 (2k_2 + 2 - r_2) + \delta (r_2 - 2)/4 - \xi k_2/4, \\
G_1(p) &= (\varepsilon r_1 - \gamma k_1) (1/2 + z) - \varepsilon; \quad G_2(p) = (\delta r_2 - \xi k_2) (1/2 + z_a) - \delta.
\end{aligned}$$

Неслучайную часть скорости горения v_n при стандартном ступенчатом единичном воздействии $v(\eta) = 1(\eta)$ можно получить по формуле

$$v_n = \frac{e^{-\eta/4}}{\sqrt{\pi \eta}} \int_0^\infty e^{-u^2/4\eta} \Phi(u) du,$$

где $\Phi(u)$ — оригинал функции.

$$\begin{aligned}
\bar{\Phi}(p) &= 2p/(p-1) \cdot \{E_1/F_1 \cdot [\alpha_1 + \alpha_2 \cdot G_2/F_2] + E_2/F_2 \cdot [\alpha_1 - \alpha_2 \cdot G_1/G_2]\}, \\
E_1 &= v_1 + (v_1 r_1 - \mu_{11} k_1) \left(p - \frac{1}{2} \right); \quad E_2 = \left[v_1 + (v_1 r_1 - \mu_{21} k_2) \times \right. \\
&\quad \left. \times \left(\frac{p}{a} - \frac{1}{2} \right) \right] \frac{2p + a}{a(2p + 1)}, \tag{31}
\end{aligned}$$

причем в функциях F_1, F_2, G_1, G_2 , даваемых формулой (31), делается замена z_a на p/a , z на p .

Полученное выражение громоздко, включает в себя интегралы вероятности комплексного аргумента, колебательные члены с декрементами затуханий λ_1 и λ_2 и частотами ω_1 и ω_2 и свертки этих функций. Значения λ_i и ω_i определяются корнями z_i и z_{ai} квадратных трехчленов $F_1(z)$ и $F_2(z_a)$

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= -\operatorname{Re} \left(z_1^2 - \frac{1}{4} \right); \quad \omega_1 = \left| \operatorname{Im} \left(z_1^2 - \frac{1}{4} \right) \right|; \quad \lambda_2 = -a \operatorname{Re} \left(z_{a1}^2 - \frac{1}{4} \right); \\
\omega_2 &= \left| a \operatorname{Im} \left(z_{a1}^2 - \frac{1}{4} \right) \right|.
\end{aligned}$$

При $\lambda_i \rightarrow 0$ $v_s(\eta)$ имеет резонансные зависимости амплитуд случайных колебаний на частотах n и an , близких ω_1 и ω_2 .

Переход к переменной $\tau = \frac{u_0^2}{\kappa_{10}} t$ осуществляется с помощью нелинейного уравнения

$$d\eta/d\tau = 1 + v(\eta),$$

на основе которого возможно определение средней по времени скорости горения u_t при постоянном давлении

$$u_t = u_0 \lim_{\eta \rightarrow \infty} \left(\eta / \int_0^\eta [1 + v_s(\eta)]^{-1} d\eta \right).$$

Например, в простейшем случае, когда $v_s(\eta) = A \sin \omega \eta$, имеем $u_t = u_0 (1 - A^2)^{1/2}$ — наличие неоднородности пороха приводит в линейном приближении к уменьшению скорости горения, зависящему от квадра-

та амплитуды колебаний мгновенной скорости горения. В общем случае (стохастический процесс) u зависит от дисперсии амплитуд случайных колебаний.

При вариациях постоянного давления и начальной температуры резонансные явления проявляются на различных частотах и пространственное расположение компонентов сказывается на зависимости $u_i(P, T_n)$. Поэтому два образца пороха одинакового состава и дисперсности могут иметь отличия в этой зависимости за счет различной степени перемешивания компонентов (различия в спектрах $d(x)$, $\alpha(x)$, $\kappa_1(x)$, $\kappa_2(x)$).

Результаты без труда обобщаются на структуры пороха с непрерывным спектром и с сочетанием непрерывного и дискретного спектра в канонических представлениях $d(x)$, $\alpha(x)$, $\kappa_1(x)$, $\kappa_2(x)$. Дальнейшее совершенствование расчетной схемы можно видеть в учете теплообмена между элементарными трубками.

Оценка роли теплообмена в поперечном направлении

В силу пространственного расположения компонентов в толще пороха существует смещение по фазе в колебаниях скоростей горения соседних трубок, а также в значениях осредненных по поперечному сечению трубки температуры концентрации, скорости газового потока при одной и той же величине x . В результате возникают токи тепла и массы в поперечном направлении.

Оценка влияния этих процессов на горение индивидуальной трубки может быть проведена на основе определения ее периферийной зоны контакта, толщина которой связана с характерными размерами в поперечном направлении, определенными выше. В использованных моделях заметно может сказаться влияние теплообмена в газовой фазе.

Удобно ввести избыточные величины по формулам

$$\Delta m = m_y - m; \quad \Delta T = T_y - T; \quad \Delta \beta = \beta_y - \beta,$$

где без индекса — осредненные по поперечному сечению трубки величины в соответствии с расчетом по первому приближению; с индексом y — величины в том же сечении, отличающиеся от первых за счет поперечного теплопереноса, зависят от поперечной координаты; m — массовая скорость газового потока.

При $Rg = Le = 1$ в струйных течениях под поверхностью пороха реализуется приближенное подобие полей Δm , ΔT и $\Delta \beta$ ([10], с. 356). Уравнения газовой динамики имеют структуру, позволяющую получить их решение автономно.

Результаты численного решения уравнений газовой динамики для полуструи [9] при небольшом различии в скоростях газа двух параллельных течений могут быть хорошо аппроксимированы зависимостью релаксационного типа

$$\Delta m_3 = -1/2 (m - m_k) \exp [1/2 (\dot{a}_r - d) \sqrt{m/\mu x_3}], \quad (32)$$

где в терминах рассматриваемой задачи d — текущий диаметр, x_3 — среднее расстояние от поверхности пороха до пламени, 3 — индекс зоны пламени, k — индекс параметров, осредненных по поперечному сечению всех соседних трубок, имеющих поверхность контакта с выделенной трубкой.

В кинетическом режиме горения, согласно [14],

$$x_3 \simeq \lambda c m \cdot \ln \{ [c m (T_3 - T_2) / -\lambda f_2^+] - 1 \}.$$

В диффузионном режиме горения можно принять $x_3 \approx 3x_c$ из условия смыкания пограничных слоев продуктов газификации компонентов в границах индивидуальной трубки [11]. Вследствие условий подобия зависимости ΔT и $\Delta \beta$ от поперечной координаты имеют вид (32). Вводя для величин m , T , β обобщенное обозначение X и сохраняя индексацию формулы (32), получаем осредненные по площади поперечного сечения трубки (среднеинтегральные) значения X_3 :

$$X_3 = X - (X - X_k) \cdot 2/d_T \cdot (\mu x_3/m)^{1/2} [1 - (2/d_T) (\mu x_3/m)^{1/2}]. \quad (33)$$

Можно показать, используя уравнения газовой динамики, диффузии и теплопроводности и граничные условия для подогретого слоя газовой фазы, что скорость пламени при учете тепломассообмена между трубками зависит от параметров, фигурирующих в соотношении (4), и одного из двух дополнительных параметров (T_3 или $(\partial T/\partial x)_3$) в зоне пламени. Последние взаимосвязаны вследствие (32) и условий подобия, что приводит к осредненным значениям производных X по координате x при $x = x_3$

$$(\partial X/\partial x)_3 = - (X - X_k) \cdot 1/d_T \cdot (\mu/mx_3)^{1/2} [1 - (4/d_T) (\mu x_3/m)^{1/2}].$$

Для химической реакции с конкретной кинетикой в зоне пламени в случае подвода тепла к пламени или отводе от него влияние неадиабатичности может быть учтено согласно [16, 17]. Феноменологический подход, как, например, в [18], требует знания опытной зависимости скорости пламени от T_3 или $(\partial T/\partial x)_3$.

Следовательно, осредненная по площади поперечного сечения трубки массовая скорость газа в сечении $x = x_3$

$$m_3 = m_3 [P, T_1, f_1, f_1^+, T_2, f_2, f_2^+, Q, d, \alpha, (m_1\alpha/m)_d, (m_1\alpha/m)_\alpha, T_3]. \quad (34)$$

Внесение корректив в расчет за счет тепломассообмена в поперечном направлении следует проводить в следующем порядке. Вычисляются в первом, адиабатическом, приближении значения T_3 , $T_{3к}$, m , m_k как функции времени. Затем по формуле (33) определяется T_3 , а по формуле (34) — m_3 . Теперь соотношение (33) в варианте для массовой скорости потока может рассматриваться как уравнение для определения m_3 во втором приближении. Процесс уточнения при необходимости продолжается.

Учет тепломассопереноса в поперечном направлении приводит к нивелированию колебаний нестационарной скорости горения и увеличению средней скорости горения при постоянных внешних условиях (давлении).

Ленинградский механический институт

Поступила в редакцию
13/III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
3. Schults, L. Green, S. S. Penner. Combustion and Propulsion Colloquium. N. Y. 1958.
4. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. ПМТФ, 1968, 3.
5. И. П. Гинзбург. Прикладная гидрогазодинамика. Л., изд. ЛГУ, 1958.
6. А. Ф. Чудновский. Теплообмен в дисперсных средах. М., ГИТТЛ, 1958.
7. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1960, 131, 6.
8. П. К. Конаков. Теория подобия и ее применение в теплотехнике. М., ГЭИ, 1959.
9. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969.

10. И. П. Гинзбург. Теория сопротивления и теплопередачи. Л., изд. ЛГУ, 1970.
11. Б. В. Новожилов. ФГВ, 1969, 5, 4.
12. В. П. Сосенков, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин. Докл. АН СССР, 1964, 155, 2.
13. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1964, 3.
14. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
15. В. А. Диткин, А. П. Прудников. Справочник по операционному исчислению. М., «Высшая школа», 1965.
16. В. Н. Вилунов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 1.
17. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 10.
18. Ю. А. Гостинцев, А. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 5.

УДК 541.127.036+66.095.26

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ БЕЗ СМЕШЕНИЯ

Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов

Классическая теория теплового взрыва рассматривает тепловые режимы экзотермических химических реакций, характеризующихся большими тепловыми эффектами и сильной зависимостью скорости реакции от температуры [1—4]. Многие химические реакции, хотя и обладают меньшими тепловыми эффектами и энергиями активации, в определенных условиях способны протекать с тепловым самоускорением. В частности, к таким реакциям могут быть отнесены процессы аддиционной полимеризации, поликонденсации и вулканизации [5—8]. Необходимость изучения особенностей неизотермической кинетики этих процессов обусловлена не только научными интересами, но и решением ряда технологических задач: обеспечение устойчивости режима, максимальной производительности реактора, требуемых свойств продукции т. п.

Специфические особенности полимеризационных процессов определяют сложность математического описания их макрокинетики в самом общем случае [9]. Обычно рассматриваются предельные простые модели Семенова и Франк-Каменецкого (в терминологии теории теплового взрыва), что соответствует моделям периодического реактора идеального смешения (непрерывного реактора идеального вытеснения) и периодического реактора без смешения (в терминологии теории химических реакторов). Отметим, что такое модельное описание полимеризационных процессов во многих случаях хорошо соответствует действительности.

В результате проведенного в широком диапазоне параметров анализа температурных режимов периодического реактора смешения установлено, что в случае простой односторонней реакции в зависимости от соотношения параметров имеют место три характерные области тепловых режимов процесса: взрывная (область невырожденных режимов теплового самоускорения), область вырожденных режимов теплового самоускорения и невзрывная (область несамоускоряющихся тепловых режимов) [10, 11]. При этом показано, что резких границ между этими областями не существует. В работе [12] проанализированы режимы периодического реактора идеального смешения для более сложной реакционной схемы, соответствующей радикальной полимеризации, вызываемой неиндуцированным распадом инициатора. В настоящей статье исследуются режимы работы широко применяемого в полимер-