

ЛИТЕРАТУРА

1. S. P. Burke, T. E. W. Schumann. *Ind. Eng. Chem.*, 1928, 20, 998.
2. E. W. Rembert, R. T. Haslam. *Ind. Eng. Chem.*, 1925, 20, 1936.
3. В. Гаусорн, Г. Хоттел.—В сб.: Вопросы горения. Т. I. М., ИЛ, 1953.
4. В. Гаусорн, Д. Уиддел, Г. Хоттел.—В сб.: Вопросы горения. Т. I. М., ИЛ, 1953.
5. K. Wohl, C. Gazley, N. Kapp. *Third Symposium on Combustion*. N. Y., 1949.
6. H. C. Hottel. *Fourth Symposium (International) on Combustion*. N. Y., 1949.
7. П. Г. Левченко, Б. И. Китаев. *Сталь*, 1952, 3.
8. А. С. Телегин, Б. И. Китаев. *Тр. УПИ*, 53, 1955.
9. О. Н. Ермолаев.—В сб.: Исследование и расчеты теплоэнергетических и энергетических процессов. М., 1961.
10. О. Н. Ермолаев, С. Н. Шорин. *Теплоэнергетика*, 1959, 2.
11. K. Hess. *Dissertation*, Karlsruhe, 1964.
12. F. R. Steward. *Combustion and Flame*, 1964, 8, 171.
13. F. R. Steward. *Combustion Sci. and Techn.*, 1970, 2, 203.
14. P. D. Sunavala. *J. Inst of Fuel*, 1967, 40, 492.
15. A. A. Patnam, C. F. Speich. *Ninth Symposium on Combustion*. N. Y., 1963.
16. P. G. Seeger, H. G. Werthenbach. *Chem. Ind. Techn.*, 1970, 42, 5.
17. В. К. Баев, П. П. Кузнецов и др. *ФГВ*, 1974, 10, 4.
18. В. К. Баев, В. А. Ясаков. *ФГВ*, 1974, 10, 6.
19. В. И. Головичев, В. А. Ясаков. *ФГВ*, 1972, 8, 1.
20. В. Ф. Комов, Г. Г. Шевяков.—В сб.: Ингибирование ценных газовых реакций. Алма-Ата, 1971.
21. В. Ф. Комов и др.—В сб.: Процессы горения и проблемы тушения пожаров. Ч. 1. ВНИИПО, 1973.
22. Г. Н. Абрамович. *Теория турбулентных струй*. М., Физматгиз, 1960.
23. Г. Н. Абрамович, С. Ю. Крашенинников и др. *Турбулентное смешение газовых струй*. М., «Наука», 1974.
24. Я. Б. Зельдович. *ЖТФ*, 1949, 19, 10.
25. А. Л. Сурис, С. Н. Шорин. *Химия высоких энергий*, 1971, 5, 3.
26. В. Браун, Г. Пауэлл. *Вопросы горения*. М., «Металлургия», 1968.
27. А. Г. Прудников, М. С. Волынский, В. И. Сагалович. *Смесеобразование и горение в воздушно-реактивных двигателях*. М., «Машиностроение», 1971.

К МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА

Б. Н. Федоров, М. Л. Филимонов

Исследование модели горения конденсированного вещества представляет значительный интерес, поскольку позволяет получить более детализированную картину явлений, происходящих в конденсированной и газовой фазах в процессе горения, которую в настоящее время нельзя (или очень сложно) получить и исследовать экспериментально.

В предлагаемой трехстадийной модели горения, которая развивает ранее предложенные модели [1—3], предполагается, что вследствие нагревания конденсированного вещества (например, путем подведения к его поверхности горячего газа) реакция в ж-фазе приводит к образованию газообразных продуктов. При этом газ выделяется в объеме конденсированной фазы, которая разрыхляется, средняя плотность вещества уменьшается, и происходит отток газообразных продуктов с твердыми частицами от начального конденсированного вещества. Газообразные продукты, образовавшиеся в результате первой реакции в конденсированном веществе, участвуют затем последовательно в двух реакциях, приводящих к образованию конечных продуктов реакции, которые уже больше не реагируют. Все реакции протекают одновременно, т. е. в момент образования каких-либо промежуточных продуктов они сразу же начинают реагировать с образованием последую-

ших продуктов. В газовой фазе происходит взаимная диффузия продуктов реакций. Тепло переносится за счет теплопроводности и конвекции. Тепловое излучение не учитывается. Принимается также, что конденсированные частицы не отстают от газа. Зона любой реакции является протяженной: реакция идет всюду, где вследствие другой реакции или переноса оказались нужные компоненты. Все реакции идут с выделением тепла и считается, что зависимость их скорости от внешних условий подчиняется закону Аррениуса. Физическая граница между ж-фазой и газом существует только в момент соприкосновения первой с поджигающим газом в самом начале процесса, а затем граница между ними определяется условно. Предложенная модель одномерна. Система уравнений, описывающих эту модель, имеет вид

уравнение энергии

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = (1 - n_1) \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} - c_p v \frac{\partial T}{\partial x} + k_1 Q_1 n_1^{v_1} \rho^{v_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + k_2 Q_2 n_2^{v_2} \rho^{v_2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) + k_3 Q_3 n_3^{v_3} \rho^{v_3} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right); \quad (1)$$

уравнения сохранения массы

$$\rho \frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \rho D \frac{\partial n_1}{\partial x} - \rho v \frac{\partial n_1}{\partial x} - k_1 \rho^{v_1} n_1^{v_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \rho D \frac{\partial n_2}{\partial x} - \rho v \frac{\partial n_2}{\partial x} - k_2 \rho^{v_2} n_2^{v_2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) + k_1 \rho^{v_1} n_1^{v_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (3)$$

$$\rho \frac{\partial n_3}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \rho D \frac{\partial n_3}{\partial x} - \rho v \frac{\partial n_3}{\partial x} - k_3 \rho^{v_3} n_3^{v_3} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) + k_2 \rho^{v_2} n_2^{v_2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial n_4}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \rho D \frac{\partial n_4}{\partial x} - \rho v \frac{\partial n_4}{\partial x} + k_3 \rho^{v_3} n_3^{v_3} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right); \quad (5)$$

уравнение неразрывности

$$\partial \rho / \partial t = -\partial \rho v / \partial x. \quad (6)$$

Здесь T — температура, p — давление, ρ — плотность, c_p — теплоемкость, λ — теплопроводность, v — скорость газа, Q — удельное тепловыделение, E — энергия активации, R — газовая постоянная, v — порядок реакции, n — концентрация компонента, D — коэффициент диффузии, индекс 1 относится к конденсированному веществу, 2—4 — к газообразному.

Для выполнения условия

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 1 \quad (7)$$

необходимо, чтобы коэффициенты диффузии были согласованы между собой. Это достигается тем, что в данной точке пространства для всех компонентов коэффициенты диффузии считаются одинаковыми и по величине близкими к коэффициенту бинарной диффузии тех пар веществ, которых в данной точке больше всего.

Такой коэффициент можно выразить формулой

$$D = (D_{12} n_1 n_2 + D_{23} n_2 n_3 + D_{34} n_3 n_4 + D_{14} n_1 n_4 + D_{24} n_2 n_4) / (n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_4 + n_1 n_4 + n_2 n_4). \quad (8)$$

Выбранный подход приводит к автоматическому удовлетворению равенства (7), что позволяет решать только три первых уравнения сохранения массы (2) — (4). Обоснованность такого представления может быть оправдана тем, что влияние величины коэффициента диффузии для пары веществ существенно лишь там, где эта пара присутствует в заметном количестве. Для веществ, количество которых в какой-либо точке мало, роль диффузии незначительна и ошибка в задании коэффициента внесет лишь небольшую погрешность в расчет. Последняя формула обеспечивает единообразие записи всех членов уравнений во всем пространстве и позволяет проводить сквозной расчет задачи через все зоны. Для этого коэффициент температуропроводности также записывается в виде [3]

$$a = a_1 n_1 + a_2 n_2 + a_3 n_3 + a_4 n_4. \quad (9)$$

Средняя плотность смеси выражается формулой

$$1/\rho = n_1/\rho_1 + n_2/\rho_2 + n_3/\rho_3 + (1 - n_1 - n_2 - n_3)/\rho_4. \quad (10)$$

Плотность конденсированной фазы считается независимой от температуры и давления. За скорость горения конденсированного вещества принимается скорость перемещения точки его постоянной концентрации

$$u = v/n_1 = \text{const.}$$

Граничными условиями для системы уравнений служат асимптотические условия однородного состояния конденсированного вещества при начальной температуре и однородного состояния газовой фазы на бесконечности

$$\begin{aligned} x = -\infty, \quad T = T_0, \quad n_1 = 1, \quad n_{2,3,4} = 0; \\ x = \infty, \quad \partial T/\partial x = 0, \quad \partial n_i/\partial x = 0. \end{aligned}$$

Давление считается заданной функцией времени, однако вычисления проводятся на ограниченном пространственном интервале. Условия, используемые на концах этого интервала, эквивалентны предположению, что коэффициенты дифференциальных уравнений остаются неизменными вне пространственного интервала и равными значениям на его концах. Такое условие хорошо соответствует реальной картине, если упомянутые члены малы. Следовательно, численное интегрирование системы уравнений необходимо было проводить так, чтобы все основные процессы тепловыделения находились на интервале, где проводились вычисления. Для этой цели была использована схема, позволяющая проводить сквозной расчет через все зоны реакций, не теряющая своей монотонности на всем диапазоне изменения величин коэффициентов теплопроводности и диффузии. Коэффициент диффузии в твердой фазе отличен от нуля. Режим горения считался установившимся, когда поджигающий газ полностью вытеснялся из зоны горения образовавшимися продуктами горения, а вычисляемые значения (температура, концентрации компонентов, скорость горения) не изменялись со временем. Процесс проходил при постоянном заданном давлении.

Начальные условия, моделирующие процесс воспламенения конденсированного вещества горячими газами,

$$\begin{aligned} x < 0, \quad T = T_0, \quad n_1 = 1, \quad n_2, n_3 = 0; \\ x > 0, \quad T = T_r, \quad n_1, n_2, n_3 = 0. \end{aligned}$$

В момент $t = 0$ поверхность конденсированного вещества $x = 0$ плотностью $1,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и температурой 300 К соприкасается с горячим га-

зом, имеющим температуру конечных продуктов сгорания и плотность, соответствующую исследуемому давлению. Конденсированное вещество постепенно нагревается (при этом существует резкий излом профиля температуры на поверхности конденсированного вещества, который постепенно уменьшается), в нем происходит реакция с выделением газа, и возникает отток продуктов реакции с конденсированным веществом.

Для получения распределений температурного поля, полей концентраций и скоростей горения в стационарном режиме, близких к экспериментальным [4, 5], были проведены расчеты с варьированием параметров, входящих в уравнения. Для получения исходных значений и определения начальных диапазонов варьирования параметров использовались работы [1, 4—7]. По многим параметрам данных либо не было совсем, либо они были очень противоречивы. В процессе численного анализа выбирались параметры (для давления 20 бар): $T_0=300$ К, $\rho_1=1,6 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_{02}, \rho_{03}, \rho_{04}=1,0$ кг/м³ (при давлении 1 бар и температуре 300К), $p_0=1$ бар, $R=353$ Дж/(кг·К), $D_{12}=D_{14}=10^{-9}$ м²/с, $D_{23}=29 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $D_{24}=D_{34}=59 \cdot 10^{-6}$ м²/с, а также

a , м ² /с	λ , Вт/(м·К)	ν	E , кДж/кг	k , 1/с	Q , кДж/кг
$a_1=0,1 \cdot 10^{-6}$	$\lambda_1=0,21$	$\nu_1=1$	$E_1=3390$	$k_1=10^8$	$Q_1=436$
$a_2=16 \cdot 10^{-6}$	$\lambda_2=0,126$	$\nu_2=1$	$E_2=900$	$k_2=10^5$	$Q_2=1600$
$a_3=29 \cdot 10^{-6}$	$\lambda_3=0,168$	$\nu_3=2$	$E_3=9000$	$k_3=10^{12}$	$Q_3=930$
$a_4=59 \cdot 10^{-6}$	$\lambda_4=0,248$				

По результатам расчетов построены распределения температуры и концентраций исходного вещества, промежуточных и окончательных продуктов реакций в зоне горения конденсированного вещества (рис. 1, 2). За границу между конденсированной и газовой фазами принималось $n_1=0,65$.

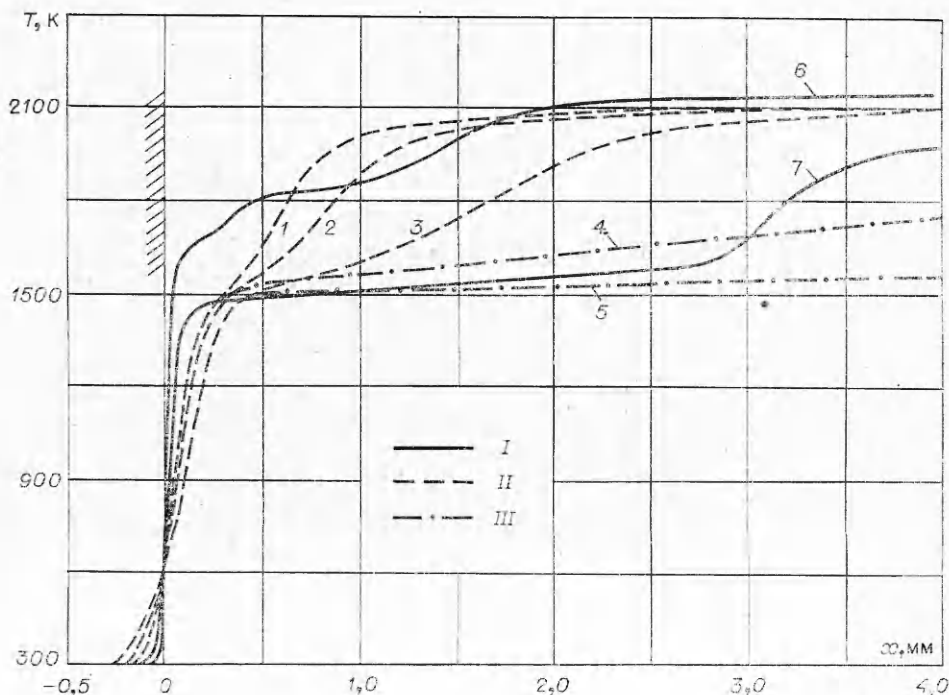
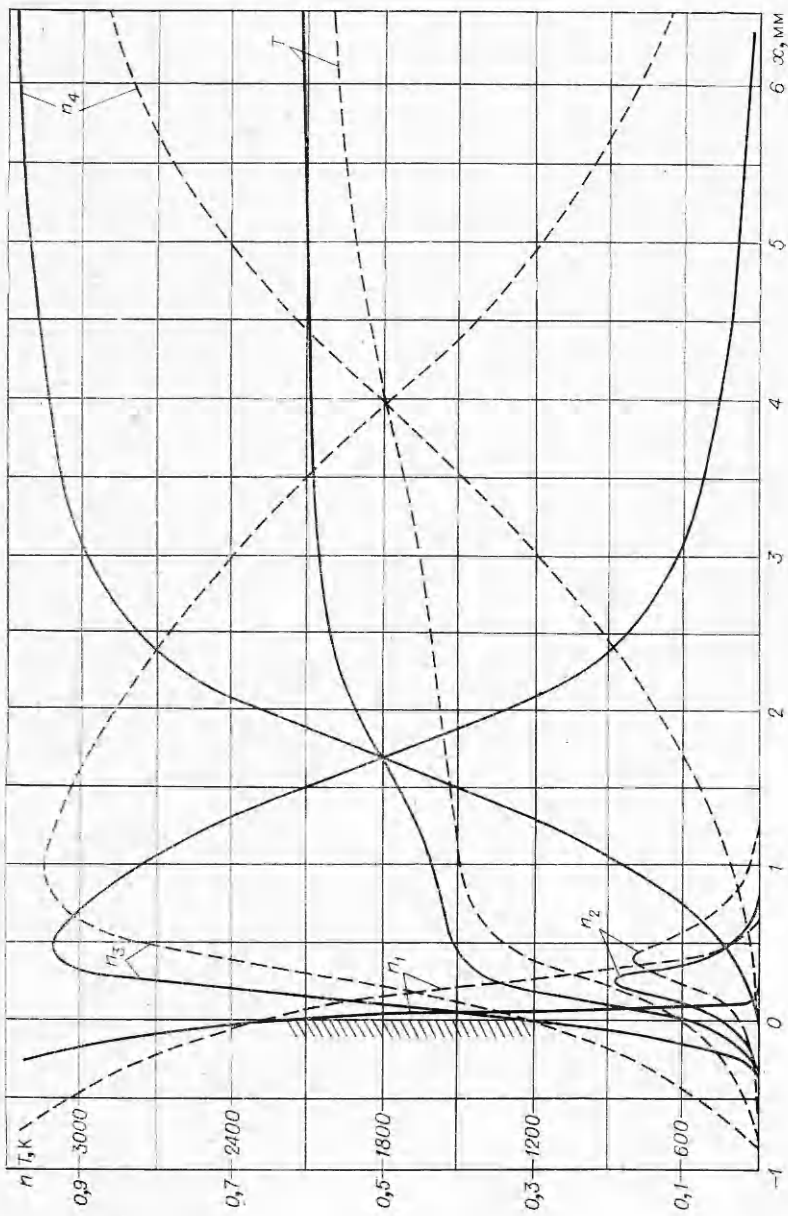


Рис. 1. Распределение температуры в зоне горения конденсированного вещества. p_0 , бар: 1, 4—60, 2—40, 3, 5, 7—20, 6—50. I—эксперимент; II—расчет; III—расчет при $k_3=0,4 \cdot 10^9$ 1/с, $E_3=7480$ кДж/кг.

Рис. 2. Распределение температур и концентраций исходных, промежуточных и окончателных продуктов реакций в зоне горения конденсированного вещества при давлении 20 бар.

— распределение температуры и концентраций при увеличении D_{24} , D_{34} и a_3 , a_4 в пять раз (турбулентное горение).



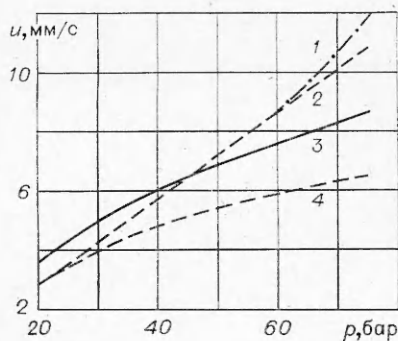
С увеличением давления реакционная зона уменьшается, градиент температуры увеличивается (см. рис. 1). Представленные картины распределений температуры и концентраций веществ и их изменение с изменением давления согласуются с имеющимися в настоящее время представлениями о горении конденсированного вещества [6] и экспериментальными профилями температуры [5]. Из картины распределения концентраций исходных, промежуточных и конечных продуктов реакций в зоне горения можно видеть, что зона диспергирования конденсированного вещества, которое находится в виде взвешенных частиц в газе, очень узкая. Это объясняется интенсивной реакцией в конденсированной фазе и большим тепловым потоком из газовой фазы в конденсированное вещество.

Количество газа n_2 , образующегося в результате реакций в к-фазе, мало, так как в результате очень интенсивной первой реакции в газовой фазе он превращается в промежуточный продукт реакции n_3 . Поскольку вторая реакция в газовой фазе менее интенсивна, чем предыдущая, и максимальная скорость ее тепловыделения меньше по величине и отстоит на некотором расстоянии от условной границы раздела газовой и конденсированной фаз, где сосредоточены максимумы скоростей тепловыделения первых двух реакций, промежуточный продукт n_3 занимает большую часть реакционной зоны горения конденсированного вещества.

С изменением давления меняется также и скорость горения конденсированного вещества. Расчетные и экспериментальные скорости горения (рис. 3) по абсолютным величинам различаются мало (задачи добиться полного совпадения не ставилось). Третья реакция в исследованном диапазоне давлений и при выбранных параметрах не оказывала влияния на скорость горения.

Принимая во внимание, что при повышенных давлениях и температурах зависимости коэффициентов переноса (диффузии и теплопроводности) продуктов сгорания сложного состава от давления могут сильно отклоняться от законов разреженного газа [7], были проведены расчеты для случая, когда коэффициенты диффузии и температуропроводности не зависели от давления. Распределения температур и концентраций при этом по сравнению с ранее полученными распределениями (см. рис. 1) изменились мало, а зависимость скорости горения конденсированного вещества от давления выродилась в прямую линию.

Влияние третьей стадии реакции на скорость горения в определенном диапазоне давлений определялось путем варьирования значениями параметров k_3 и E_3 . Результаты расчетов также показаны на рис. 3. Однако при этом сильно изменились распределения температур в заключительной стадии реакций (см. рис. 1) во всем диапазоне исследованных давлений, и они уже не соответствовали экспериментально измеренным распределениям [5]. Известно, что при движении продуктов сгорания вдоль поверхности горения конденсированного вещества, начина



ющая с некоторой пороговой скорости обдува, скорость горения конденсированного вещества увеличивается по сравнению со случаем без обдува (эрозийное горение) [6]. При обдуве поверхности горения знакопеременным потоком эффект увеличения скорости

Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления.

1 — расчет при $k_3=0,4 \cdot 10^9$ 1/с и $E_3=7480$ кДж/кг; 2 — расчет с постоянными значениями коэффициентов диффузии и температуропроводности; 3 — эксперимент; 4 — расчет.

горения может быть значительно больше, чем при постоянном потоке. Это явление объясняется турбулизацией зоны горения и увеличением вследствие этого теплового потока из газовой фазы процесса горения в конденсированную фазу. Турбулизация потока приводит к увеличению эффективных коэффициентов переноса [9].

На основе обсуждаемой модели горения конденсированного вещества было проведено численное параметрическое исследование влияния коэффициентов переноса на процесс горения, при этом остальные параметры оставались неизменными. Увеличение каждого из коэффициентов D_{23} и D_{24} приводило к растягиванию зоны горения и уменьшению скорости горения; уменьшение этих коэффициентов сжимало зону горения и увеличивало скорость горения конденсированного вещества. Увеличение коэффициентов теплопроводности приводило к росту скорости горения, причем реакционная зона изменялась значительно меньше.

При турбулизации зоны горения увеличиваются все коэффициенты переноса. При увеличении всех коэффициентов переноса (D_{23} , D_{24} , D_{34} , a_1 , a_2 , a_3) в пять раз картина распределений температуры и концентраций продуктов в зоне горения конденсированного вещества сильно меняется, сама реакционная зона растягивается (см. рис. 2). Зона диспергирования конденсированного вещества n_1 становится значительно шире, градиент температуры у условной границы раздела конденсированного вещества и газообразных продуктов горения становится гораздо меньше. При этом скорость горения конденсированного вещества увеличивается в два раза.

Проведенное исследование влияния изменения коэффициентов процесса (различной степени турбулизации зоны горения) показало (рис. 4), что модель качественно правильно отражает имеющиеся в настоящее время представления о влиянии турбулизации зоны горения на скорость горения конденсированных веществ. С увеличением давления при одинаковом изменении (увеличении) коэффициентов переноса относительное изменение скорости уменьшается. Здесь не рассматривается возможное влияние на скорость горения потока продуктов сгорания вдоль поверхности горения, который может изменять ее за счет чисто механического уноса диспергированного вещества.

Изменение мгновенной скорости горения конденсированного вещества в период от начала соприкосновения его поверхности с поджигающим газом до тех пор, когда горение начинает определяться тепловыми эффектами реакций, проходящих в реакционной зоне конденсированного вещества, показывает (рис. 5) колебательный характер этого процесса. Колебательное изменение u в период воспламенения конденсированного вещества соответствует сложившемуся в настоящее время представлению об этом процессе. Частота коле-

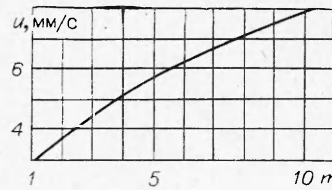


Рис. 4. Зависимость скорости горения от степени суммарного увеличения коэффициентов переноса (m).

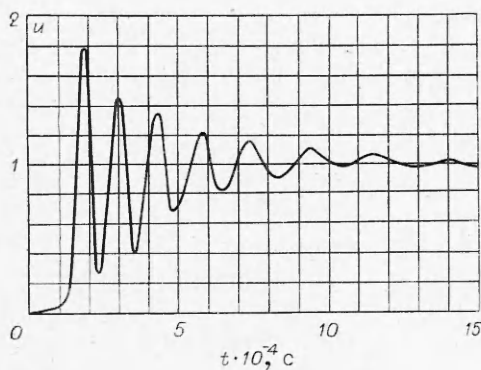


Рис. 5. Изменение мгновенной скорости горения конденсированного вещества в период воспламенения его при $p=20$ бар (характеристическое время теплового слоя к-фазы имеет порядок 10^{-2} с).

баний и скорость установления режима больше соответствуют процессам, происходящим в газах, чем в зоне горения конденсированного вещества.

Расчеты, проведенные для различных режимов с различным временным шагом, показали, что колебательный характер установления скорости и высокая частота колебаний присущи самой рассматриваемой модели горения конденсированного вещества, а не выбранному методу вычислений.

*Поступила в редакцию
27/VIII 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Вилюнов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 1.
2. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 3, 1.
3. В. С. Берман, С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1972, 1.
4. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 3, 2.
5. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 3, 3.
6. Процессы горения. Под ред. Б. Льюиса, О. Н. Пиза, Х. С. Тейлора. М., Физматгиз, 1961.
7. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория жидкостей и газов. М., ИЛ, 1961.
8. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСНЫХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ — ПОЛИМЕР

О. П. Коробейничев, К. К. Коваленко, А. И. Лесникович

Несмотря на многочисленные исследования влияния катализаторов на горение перхлората аммония (ПХА) и смесевых систем на его основе [1—11], в настоящее время отсутствует единое мнение о механизме их действия. Например, авторы [2, 4, 5] считают местом действия катализатора газовую фазу, а в работах [1, 6] утверждается, что катализатор более эффективно работает в к-фазе.

В качестве катализаторов горения указанных выше смесевых систем уже давно используются окислы металлов, а в последнее время нашли применение более эффективные металлоорганические соединения. Механизм действия и тех, и других изучен недостаточно. Большую помощь в решении этого вопроса должны оказать исследования влияния катализаторов на кинетику термического разложения (процесса, составляющего одну из важнейших стадий горения конденсированных систем) и скорость горения указанных выше смесевых систем. Ранее [8—11] предпринимались попытки установить связь между влиянием катализаторов на процессы низкотемпературного термического разложения ПХА и горения смесевых систем на его основе. В большинстве работ корреляции между процессами разложения и горения не найдено. Причины этого, на наш взгляд, кроются в следующем. Во-первых, необходимо было исследовать влияние катализаторов на термическое разложение и горение одних и тех же объектов — смесевых систем.