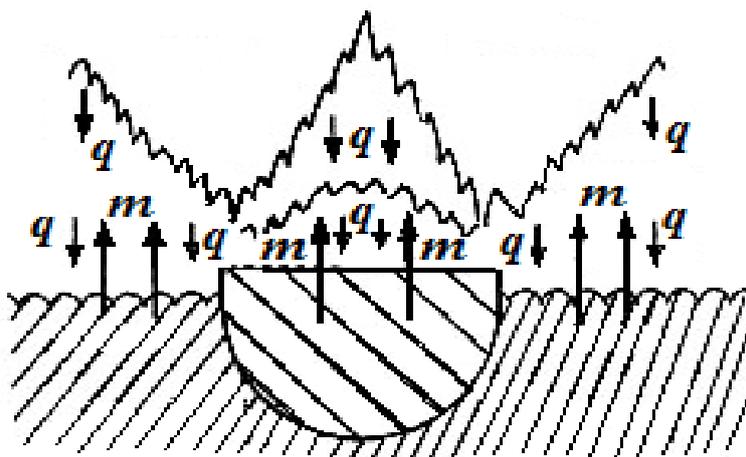


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Вятский государственный университет»

С. М. Решетников, В. М. Фролов

МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ И МИКРОСТРУКТУРА СМЕСЕВОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

(модель локального анизотропного распределения связующего)



Киров
2019

УДК 536.46
ББК 24.54
Р471

*Печатается по рекомендации Научного совета
Вятского государственного университета*

Рецензенты:

В. А. Лиханов, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой тепловых двигателей, автомобилей и тракторов ФГБОУ ВО «Вятская государственная сельскохозяйственная академия»;

С. А. Плотников, доктор технических наук, профессор кафедры технологии машиностроения ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»

Решетников, С. М.

Р471 Макрокинетика горения и микроструктура смесового ракетного топлива (модель локального анизотропного распределения связующего) : [монография] / **С. М. Решетников**, В. М. Фролов. – Киров : Вятский государственный университет, 2019. – 274 с.

ISBN 978-5-98228-194-4

В работе рассматриваются проблемы при моделировании процесса горения смесовых ракетных топлив. Разработан метод расчета локального анизотропного распределения связующего около зерна окислителя, указаны способы учета этого распределения при расчете параметров горения. Приведены данные экспериментального исследования термического разложения компонентов ракетного топлива.

Монография предназначена для специалистов в области горения, разработки и эксплуатации ракетных двигателей, а также для студентов и аспирантов технических вузов.

УДК 536.46
ББК 24.54

ISBN 978-5-98228-194-4

© Вятский государственный университет
(ВятГУ), 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9
Глава 1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА	17
1.1. Горение конденсированных веществ	17
1.2. Изотропное распределение связующего.....	25
1.3. Модели второго уровня адекватности	31
1.4. Расчет структуры смесевого топлива.....	34
Глава 2. РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО АНИЗОТРОПНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО	41
2.1. Пространственное расположение частиц окислителя.....	41
2.2. Объемное распределение компонентов смесевого топлива	50
2.3. Локальное анизотропное распределение связующего по поверхности топлива	53
Глава 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЁН.....	65
3.1. Решение задачи Бурке – Шуманна	65
3.2. Экспериментальная установка и оценка погрешности расчета диффузионных пламён.....	73
3.2.1. Экспериментальное моделирование диффузионных пламён.....	73
3.2.2. Результаты исследования пламён.....	76
3.2.3. Сравнение эксперимента с теоретическим расчетом	79
3.3. Расчет эффективных высот диффузионных пламён.....	81
3.3.1. Первый этап аппроксимации диффузионного пламени плоской моделью.....	85
3.3.2. Второй этап расчета усредненной высоты диффузионного пламени	94
Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ	103
4.1. Высокотемпературное разложение конденсированных систем.....	103
4.2. Экспериментальная установка для исследования кинетики термического разложения веществ	106
4.3. Определение давления насыщенных паров пластификаторов.....	111
4.3.1. Установка для определения давления насыщенных паров	111
4.4. Методика обработки экспериментальных данных	115
4.5. Оценка погрешности эксперимента	120
4.6. Термическое разложение окислителей смесевых твердых ракетных топлив	123
4.6.1. Перхлорат аммония.....	126
4.6.2. Нитрат аммония.....	129
4.7. Исследование окислителей	133
4.7.1. Исследование перхлората аммония	133
4.7.2. Исследование нитрата аммония	137

4.7.3. Перспективные высокоэнергетические окислители	140
4.8. Исследование горючесвязующих	143
4.8.1. Перспективные полимерные связующие.....	151
4.9. Исследование кинетики разложения охладителей	152
4.10. Давление насыщенных паров пластификаторов и бинарных смесей	157
4.10.1. Перспективные энергетические пластификаторы.....	159
Глава 5. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССУ ГОРЕНИЯ ..	161
5.1. Тепловая волна ламинарного пламени	161
5.1.1. Зона прогрева в пламени	170
5.1.2. Зона реакции в пламени	172
5.2. Нормальная скорость распространения пламени	174
5.3. Влияние инертной добавки на параметры горения	178
5.3.1. Стационарное горение топливной смеси.....	179
5.3.2. Устойчивость горения смеси	182
5.4. Влияние тепловых потерь на скорость горения.....	188
5.5. Учет процессов в конденсированной фазе	192
5.5.1. Реакционная диффузия паров окислителя.....	193
5.5.2. Разложение сферической частицы охладителя.....	197
5.5.3. Метод конечных разностей	199
5.5.4. Анализ разностных схем	201
5.5.5. Расчет теплопоглощения частицей	204
Глава 6. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССУ ГОРЕНИЯ	206
6.1. Модель горения топлива монодисперсного состава	206
6.2. Расчет скорости горения монодисперсного топлива.....	211
6.3. Расчет удельных тепловых эффектов.....	216
6.4. Способы усреднения расчетных величин.....	221
Глава 7. МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА	225
7.1. Расчет скорости горения в рамках феноменологического подхода	228
7.1.1. Алгоритм программы ФЕНОМЕН	231
7.1.2. Разложение сферической частицы оксалата аммония	235
7.2. Алгоритм расчета параметров горения STATIST.....	244
7.3. Результаты расчета скорости горения.....	249
Заключение.....	254
Список использованных источников	257
Список условных обозначений и сокращений	272

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Принцип симметрии охватывает
все новые и новые области.

В. И. Вернадский

Красоту окружающему миру придает симметрия. Творчество людей во всех проявлениях тяготеет к симметрии. Немецкий математик Герман Вейль отмечает, что «симметрия является той идеей, посредством которой человек на протяжении веков пытался постичь и создать порядок, красоту и совершенство».

Работа посвящена усовершенствованию моделирования процесса горения смесевой системы, дальнейшей разработке статистического метода при моделировании горения, улучшению пространственного и временного разрешения самоподдерживающегося процесса горения. Предложен элементарный симметричный элемент смесового твердого топлива, рассмотрены способы учета этого элемента при моделировании горения смесового топлива.

Много столетий человечество не может обходиться без огня. На огне готовится пища, обогревается жилище. Однако огонь приносит и большой вред, при пожарах сжигаются постройки, уничтожается урожай, среда обитания.

Суть процесса горения, несмотря на большой практический опыт и применение, исследовалась в течение многих десятилетий и остается одной из самых сложных загадок науки. Человек использует горение в зависимости от сферы деятельности, начиная от быта и заканчивая проектированием космических ракет.

В работе рассмотрены основные модели горения смесового твердого ракетного топлива (СТРТ), основанные на теоретических представлениях, впервые изложенных в 30–40-х гг. XX в. в работах советских ученых: Н. Н. Семенова, Д. А. Франк-Каменецкого, К. К. Андреева, Я. Б. Зельдовича. Позднее теория тепло- и массообмена при горении была развита в работах Г. Б. Манелиса, А. Г. Мержанова, Н. Н. Бахмана, А. Ф. Беляева, А. С. Штейнберга, В. А. Струнина, Ал. Ал. Берлина, Л. К. Гусаченко, С. М. Решетникова. Из зарубежных ученых следует отметить работы М. Саммерфильда, Ф. А. Вильямса, Н. Б. Коэна, К. Кишоре, Р. Веше, Г. Венограда и других авторов.

Исторически первым смесевым топливом был чёрный порох, однако сейчас он применяется только в пиротехнических изделиях и

модельных ракетах. Он прост в получении, но имеет низкий удельный импульс, неравномерность горения, сложно получить шашки большого размера.

Твёрдое ракетное топливо – твёрдое вещество или смесь отдельных веществ, способная гореть без доступа воздуха, выделяя при этом большое количество газообразного рабочего тела, нагретого до высокой температуры. Используется в твердотопливных ракетных двигателях для создания реактивной тяги.

Значения тяги и удельного импульса двигателей установки связаны с массовым расходом продуктов горения через сопло, которое определяется давлением в камере сгорания. Для поддержания давления на нужном уровне необходимо образование из топлива газообразной массы с определенной скоростью. Поэтому одним из важнейших процессов, которые нужно учитывать при проектировании двигателя, является математическое моделирование горения твердого ракетного топлива.

Перед разработчиками новых составов смесевых твердых топлив стоит задача о необходимости проведения исследований для более ясного понимания процессов в пламени, изучения структуры пламени и характеристик течений с высоким пространственным и временным разрешением, которые позволят исключить, хотя бы частично, плавающие параметры в теоретических моделях.

Предлагаемый в настоящей работе подход к процессу горения как раз отвечает этому направлению.

Более мелкая детализация процесса горения возможна при изучении локальной структуры топлива. В работе рассматриваются теплофизические процессы в волне горения, распределение температуры и направление тепловых потоков в пламени. Рассматривается макрокинетика процесса горения, анализируется физическая структура пламени без детального рассмотрения последовательного химического превращения вещества.

Современный уровень описания процесса горения вызывает необходимость введения формальных параметров, не связанных с процессом горения, которые регулируют распределение тепла внутри волны горения. Без введения плавающих параметров или силовых методов регулирования процесса горения современный уровень моделирования не позволяет рассчитать скорость горения.

Форма диффузионного пламени в моделях горения обычно находится с использованием анализа Бурке – Шуманна. В работе дано

сопоставление решения задачи для двух типов диффузионных пламён, которые дают различные формы пламени, проведена корректность применяемых решений. Для упрощения расчета формы сложного диффузионного пламени получены уравнения эффективной высоты плоского пламени над среднестатистическим сечением смесевой системы. Замена сложного диффузионного пламени плоской моделью значительно упрощает расчет тепловых потоков от пламени в конденсированную фазу отдельно на окислитель и связующее. Результаты проведенной авторами аппроксимации пламён плоской моделью достаточно точно позволяют находить тепловые потоки, учитывают не только среднемассовые соотношения компонентов в целом по топливу к их стехиометрическим соотношениям, как в существующих моделях, но и условия диффузии в газовой фазе и массовые потоки, отходящие от поверхности топлива.

Статистический метод рассмотрения явлений подразумевает деление системы на множество одинаковых структурных элементов, таким элементом для смесевой системы является вводимая в рассмотрение элементарная ячейка топлива, которая сохраняет все его свойства. В соответствии со статистическим подходом элементарные ячейки расположены по объему беспорядочно, каждое положение и ориентация ячейки заданы с некоторой вероятностью.

Разрабатываемый новый уровень описания процесса, более мелкая его детализация подразумевают разработку методики построения итогового сечения смесевой системы с учетом всех локальных соотношений. Анизотропная «звездочка» связующего позволяет качественно объяснить взаимодействие соседних частиц окислителя друг с другом. Сами предполагаемые распределения объясняются и рассчитываются с учетом взаимодействий, логически включают в себя эти взаимодействия.

Рассматриваемое анизотропное распределение доказывает существенную неоднородность локальных соотношений главных реагентов топлива как по поверхности топлива, так и во времени при выгорании элементарных ячеек топлива.

Предлагаемый способ описания процесса горения позволяет не только объединить разные модели (модель малых ансамблей и модель Кинга) в едином подходе, но и включить в рассмотрение новые, полностью описать процесс выгорания хаотически распределенных по поверхности топлива частиц окислителя, которые горят по индивидуальному закону.

Только анизотропное распределение связки позволяет получить потоки тепла одновременно на окислитель и связующее, тем самым позволяет отказаться от ряда формальных параметров и силовых методов деления тепла в конденсированной фазе между окислителем и связкой.

Проведенные расчеты доказывают отклонения локальных параметров от средних до 30%. Это позволяет качественно объяснить наблюдаемую структуру и геометрию поверхности горения, на которой наблюдаются выступы и углубления погашенных образцов топлива.

Не оставлен без внимания феноменологический подход к процессу горения, который успешно применяется при изучении процессов в пламенах монотоплив и низкотемпературных медленногорящих топлив. Некоторые компоненты по своим физико-химическим и кинетическим характеристикам не вступают в химические взаимодействия в волне горения, а играют роль инертной добавки. В работе проанализировано влияние свойств инертной добавки на процесс горения.

Выражаю большую благодарность проф. В. К. Щукину, проф. С. М. Решетникову, которые направляли и поддерживали меня в моих исследованиях. Благодарю также сотрудников лаборатории физики горения Вятского государственного университета доц. С. Г. Ворончихина, доц. З. Г. Морозову, доц. В. В. Скопина, с. н. с. Е. А. Скрыпник за их помощь в экспериментальных исследованиях и поддержку при теоретических исследованиях.

*В. М. Фролов,
кандидат технических наук,
доцент Вятского государственного университета*

ВВЕДЕНИЕ

Почти во всех делах самое трудное – начало.
Ж.-Ж. Руссо

Понятие симметрии прочно вошло в современные физические теории и гипотезы, без него теперь, по существу, немислим ни один крупный шаг теоретической физики [24]. Исследуя новый объект или явление, надо прежде всего выявить факторы, сохраняющиеся при тех или иных преобразованиях [186]. Герман Вейль отмечает, что «всякий раз, когда приходится иметь дело с некоторым объектом, наделенным структурой, попытайтесь определить преобразования, оставляющие без изменения структурные соотношения. Вы можете рассчитывать на то, что на этом пути вам удастся глубоко проникнуть во внутреннее строение объекта».

Принципы симметрии лежат в основе современной физической теории: в основе теории относительности, квантовой механики, атомной и ядерной физики, физики элементарных частиц. Эти принципы ярко выражаются в свойствах инвариантности основных законов новейших физической, биологической и других естественнонаучных теорий. Принципы симметрии управляют законами природы, а законы природы управляют неисчерпаемой картиной явлений окружающего нас мира. В широком смысле симметрия лежит в основе современной естественнонаучной картины мира.

На практике между аналогичными явлениями и объектами в каждом конкретном случае всегда существуют отклонения от строгой симметрии, которая определяет основу, центральную сущность рассматриваемых явлений, основную структуру аналогичных объектов. Такая асимметрия конкретных аналогичных объектов делает окружающий нас мир разноликим, гармоничным, красивым. Мир существует благодаря единству симметрии и асимметрии. Об этом единстве заметил французский поэт Поль Валери: «Мир беспорядочно усеян упорядоченными формами». Абсолютно симметричный мир невозможен, такой мир был бы однороден, однолик, неразнообразен, неинтересен. Точно так же не возможен и абсолютно асимметричный мир.

При горении смесевых твердых топлив симметричным структурным элементом может быть предлагаемая авторами элементарная ячейка топлива (см. рис. 1), состоящая из тринадцати сферических частиц окислителя. Эти ячейки хаотично распределены по объему то-

плива (см. рис. 2), тем самым проявляется связь симметричного и асимметричного строения смесевой системы, представляется связь диалектически взаимосвязанных противоположностей.

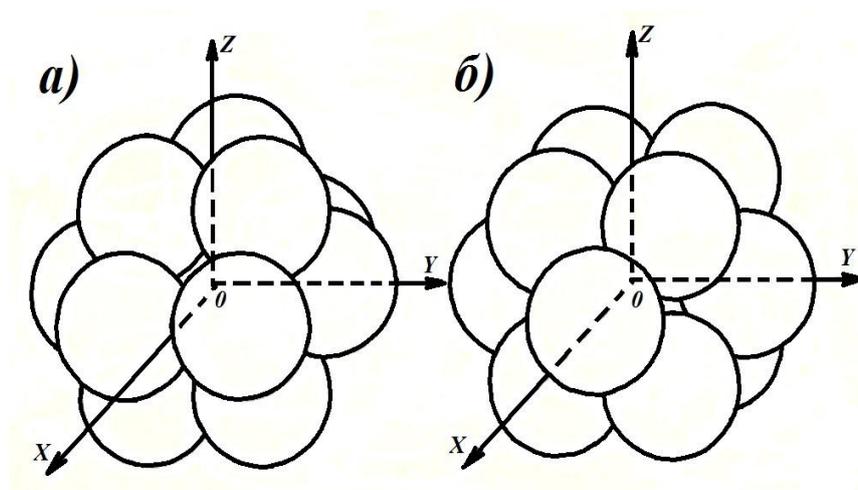


Рис. 1. Элементарные ячейки топлива:
а) гексагональная упаковка шаров;
б) кубическая гранецентрированная упаковка

За последнее столетие проведены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования процессов горения твердых ракетных топлив. Это вызвано расширением области применения ракетных двигателей твердого топлива и предъявления новых требований к величине скорости горения в зависимости от назначения двигательной установки и условий её эксплуатации.

Основная особенность горения заключается в том, что необходимые условия для протекания реакции горения создаются самой реакцией. Такие критические условия происходят при малых изменениях внешних параметров, когда стационарный режим с малой скоростью реакции переходит к режиму нарастания скорости реакции со временем по экспоненциальному закону.

При горении протекают химические реакции в условиях интенсивного самоускорения, вызванного накоплением в реагирующей смеси тепла или активных продуктов цепной реакции с разветвленными цепями. Характерной особенностью горения является способность к пространственному распространению вследствие передачи тепла или активных частиц. Диффузия часто существенно сказывается на протекании химических реакций, особенно в тех случаях, когда реагенты находятся в разных фазах или превращение возможно только на поверхности раздела фаз, а также если реакции сопровождаются физико-химическим превращением реагирующих веществ или про-

дуктов реакций. Теплопроводность, которая выравнивает температуру в системе, влияет на скорость реакций, характеризующихся большим тепловым эффектом или сильной зависимостью скорости от температуры (тепловой взрыв, горение).

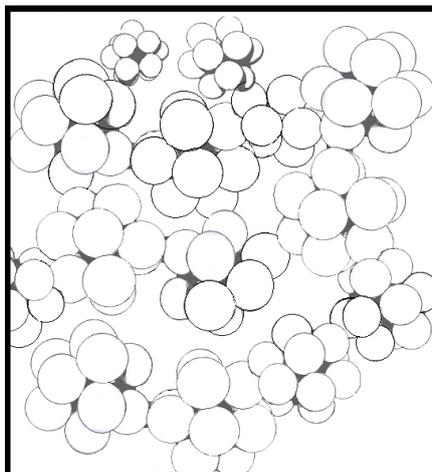


Рис. 2. Хаотичное расположение элементарных ячеек по объему

Таким образом, горением называется протекание химической реакции в условиях прогрессивного самоускорения, связанного с накоплением в системе тепла или катализирующих продуктов реакции [199].

Макрокинетика изучает кинетические закономерности химических реакций, которые сопровождаются одновременно протекающими в системе процессами переноса вещества, энергии, импульса. В более узком понимании задачей макрокинетики является изучение влияния на скорость химических реакций массо- и теплопереноса [200].

В ракетной технике большое внимание уделяется разработке и внедрению двигателей на твердом топливе во все виды ракетного вооружения [66]. Известные недостатки ракетных двигателей твердого топлива, такие как меньший удельный вес, меньшая продолжительность работы, более сложное управление полетом и регулированием вектором тяги, компенсируются рядом преимуществ. Основными преимуществами ракетных двигателей твердого топлива (РДТТ) являются: меньшие габариты при равном весе топлива, большая простота в обслуживании при эксплуатации, хранении и запуске, постоянная боевая готовность, возможность запуска с мобильных стартовых установок и другие.

В настоящее время двигательные установки ракет различных типов в основном являются твердотопливными [217]. Областями

применения ракетных двигателей твердого топлива в основном являются военная и космическая техника, авиация [23, 55].

Целенаправленная разработка необходимых смесевых твердых ракетных топлив с заранее заданными свойствами требует математического описания процесса горения, моделирования рабочих процессов в ракетном двигателе, разработки расчетных методов прогнозирования скорости горения в зависимости от состава топлива и от различных внешних условий.

Математическое описание и моделирование процесса горения необходимо для уменьшения объема экспериментальных исследований, для выявления и предотвращения причин появления нежелательных характеристик горения и аномальных явлений.

Модели горения позволяют объяснить полученные в экспериментах закономерности горения, выделить главные и второстепенные механизмы горения. В некотором плане теоретические модели служат стимулом и исходным пунктом новых исследований. Модели позволяют априори определить основные характеристики горения предполагаемых составов твердых топлив в конкретных двигателях и подсказать пути поиска новых составов для выполнения выдвигаемых требований к твердому топливу – это, в свою очередь, повышает эффективность новых разработок.

Современный уровень развития теории тепло- и массообмена принципиально позволяет описать горение смесевых систем путем разработки корректной физико-математической модели горения с последующей реализацией расчета на ЭВМ [52]. Однако для этого требуется знание ряда параметров и закономерностей, которые являются предметом исследований специальных разделов науки или исследований на стыке разных наук. Наука о горении является междисциплинарной и должна учитывать закономерности газодинамики, химической термодинамики, химической кинетики, молекулярной и химической физики.

В условиях дефицита достоверных экспериментальных данных о макрокинетических закономерностях, конкурирующих между собой быстропротекающих процессов в волне горения моделирование неизбежно связано с выдвижением ряда умозрительных предположений. В итоге разрабатываемые модели горения зачастую содержат серьезные недостатки и даже противоречия [10, 44]. Обычно работоспособность модели проверяется совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, однако это совпадение не может служить

доказательством истинности исходных предположений модели. Обязательно необходимо дополнительное экспериментальное подтверждение выдвигаемых положений.

Из-за многообразия физико-химических превращений в процессе горения, а также из-за существенной неоднородности свойств смеси системы в локальных точках топлива моделирование требует определенной детализации изучаемого явления. Однако следует избегать чрезмерной детализации и глубину проникновения необходимо соотносить с уровнем достоверных данных о моделируемом процессе. С другой стороны, любая модель позволяет рассчитать конечное число параметров, характеризующих процесс горения в среднем по всему фронту пламени. Это требует обязательного усреднения локальных величин процесса на том или ином этапе моделирования.

В существующих моделях горения это усреднение ведется в начале процесса расчета, когда определяется среднестатистическое соотношение компонентов одно для всего топлива, и скорость горения рассчитывается в некоторый среднестатистический момент времени. В настоящей работе усреднение предлагается проводить в конце расчета, только в этом случае можно рассчитать и объяснить геометрию и стереометрию поверхности топлива [100].

В настоящей работе предложен более глубокий уровень детализации процесса горения, характерный размер которого сравним с шириной зоны реакции, не превосходит ширины теплового слоя в конденсированной фазе. Для анализа данного уровня не требуется введения новых дополнительных величин. Кроме того, новый подход при обобщении результатов расчета позволяет устранить ряд формальных параметров, используемых в существующих моделях горения.

Основными ограничениями моделей горения являются следующие. Это изотропное распределение связующего в плоскости горения около сферического зерна окислителя и, как следствие этого распределения, введение плавающих параметров, формально распределяющих тепло в конденсированной фазе между окислителем и связующим. Это отсутствие как поверхностного, так и объемного взаимодействия соседних частиц наполнителя между собой. Это формальный учет подповерхностных реакций и неоднозначный расчет формы газовых пламен.

В настоящей работе детально разработана модель локального анизотропного распределения связующего (ЛАРС) около сферического зерна окислителя. Получено среднестатистическое сечение

смесевой системы, приведены результаты многофакторного математического эксперимента по замене сложного диффузионного пламени продуктов газификации топлива плоской моделью, рассчитана эффективная высота плоского диффузионного пламени над итоговым сечением смесевой системы, разработан пакет программ для расчета основных параметров горения на ЭВМ. Экспериментально исследована кинетика терморазложения основных компонентов смесевое твердого топлива.

Расчет скорости горения в данной работе ограничен для топлив монодисперсного состава, так как нужно было выяснить влияние на процесс горения нового более высокого уровня детализации и влияние новых моделей аппроксимирующих плоских диффузионных пламен. Это влияние более заметно для топлив простого состава. По этой же причине расчет произведен для смесевых систем, компоненты которых не плавятся при горении, а газифицируются неперемешивающимися потоками, рассматривается горючесвязующее неактивного типа, не способного к самостоятельному горению.

Наблюдения диффузионного пламени на многоканальной газовой горелке подтвердили предположение об отклонении формы пламени над каждым каналом от осевой симметрии, а также, вместе с анализом литературных данных, подтвердили необходимость дальнейшей детализации процесса горения смесевой системы по сравнению с существующими моделями горения и разработки анизотропного распределения.

При рассмотрении анизотропности компонентов системы рассмотрены только два предположения – это стереологический принцип и требование минимума времени диффузии паров горючего к ближайшей окислительной струе. Расчет показывает, что система распределения связки не играет существенной роли в окончательном среднем соотношении площадей в сечениях при выгорании топлива, поэтому другие распределения связки не выдвигались.

Две элементарные ячейки топлива имеют по 9 осей симметрии, которые с учетом повторений охватывают 100 ориентаций ячеек относительно вектора скорости горения. На каждую ориентацию приходится телесный угол в среднем по 0,126 стерadian – это достаточно малый угол. Считается поэтому, что выгорание ячеек происходит только параллельно осям симметрии. Очевидно, другая форма частиц окислителя не будет существенно влиять на итоговое сечение смесевой системы.

В существующих моделях горения рассматривается в основном одно сферическое зерно окислителя и принадлежащее ему изотропное распределение связующего. В предлагаемой модели анизотропного расположения связки совершен переход к элементарной ячейке топлива, тем самым увеличен рассматриваемый объем топлива примерно на порядок. Это позволило учесть взаимодействие соседних частиц окислителя.

Проведены экспериментальные исследования кинетики термораспада отдельных компонентов смесового топлива, влияния дисперсности окислителя на кинетические параметры разложения. Хроматографические методы исследования позволяют использовать микроскопические навески образцов в 2÷5 мг и при высоких темпах нагрева приблизиться к режимам, которые реализуются при горении топлив.

Для увеличения пластичности твердого топлива применяются специальные пластификаторы, которые являются наименее термостойкими ингредиентами топлива. Произведено экспериментальное определение насыщенных паров пластификаторов статическим методом с использованием сильфонного нуля-индикатора. В этом методе исследуемое вещество помещается в замкнутую систему и полностью изолируется от внешней среды.

Рассмотрены феноменологический и статистический методы процесса горения. При феноменологическом подходе оценено влияние на процесс горения массовой доли инертной добавки, теплопотерь из зоны пламени и влияние эффективного порядка ведущей химической реакции на основные параметры тепловой волны. В рамках статистического подхода разработан алгоритм расчета и пакет прикладных программ для определения параметров горения смесового твердого топлива. Показано влияние анизотропного распределения связующего на локальные характеристики топлива.

Целью настоящей монографии является разработка нового уровня детализации процесса горения путем расчета локального анизотропного распределения связующего (ЛАРС) около окислителя с учетом взаимодействия соседних частиц друг с другом, указание способов учета локального распределения при вычислении скорости горения топлива; путем экспериментального подтверждения корректности применяемых методов расчета формы диффузионных пламен.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие задачи:

- уточнить внутреннюю структуру смесового твердого топлива;

- обосновать и разработать методику расчета локального анизотропного распределения связующего (ЛАРС) около сферического зерна окислителя;
- обосновать и разработать методику расчета среднестатистического сечения смесевой системы монодисперсного состава произвольной плоскостью;
- экспериментально уточнить корректность решения задачи Бурке – Шуманна для расчета формы диффузионного пламени, произвести его аппроксимацию плоской моделью;
- обосновать и разработать методику расчета тепловых потоков из газовой фазы в конденсированную;
- обосновать и разработать методику расчета скорости горения смесевой системы с учетом локальной анизотропности компонентов топлива;
- исследовать макроскопические закономерности терморазложения индивидуальных компонентов и их смесей, влияние на этот процесс грануметрического состава, внешней среды;
- разработать физико-математическую модель стационарного горения смесевоего твердого топлива, создать пакет прикладных программ для прогнозирования процесса горения;
- в рамках феноменологического подхода исследовать влияние теплотерь и инертной добавки на характеристики горения монотоплива.

ГЛАВА 1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Предварительное знание того, что хочешь сделать, дает смелость и легкость.

Д. Дидро

С расширением области применения смесевых твердых ракетных топлив необходимо прогнозирование скорости горения топлива в зависимости от назначения двигательной установки. В настоящее время из-за дороговизны эксперимента на первый план выдвигается более дешевый способ априорного прогнозирования – математическое моделирование процесса горения. В главе рассмотрены методы моделирования процесса горения смесевого твердого ракетного топлива монодисперсного состава.

1.1. Горение конденсированных веществ

Исследование всех явлений природы современная физика может провести на основе двух подходов – феноменологического и статистического. Первый метод игнорирует микроскопическую структуру изучаемой среды и рассматривает её как один сплошной континуум. Физические свойства конкретной среды учитываются коэффициентами, которые определяются непосредственно из опыта. По второму методу среда рассматривается как сложная система, состоящая из большого количества структурных элементов с заданными свойствами, законами и механизмами взаимодействия.

На основании заданной внутренней структуры вещества статистический метод позволяет получить макроскопические характеристики среды и их изменения при разных внешних условиях без проведения эксперимента. Однако метод сложен, и его удастся применить только для простейших структур. Реализация метода требует знания ряда параметров, которые являются предметом исследований недостаточно разработанных разделов науки, например, на границе физики и химии.

Феноменологический подход позволяет относительно просто установить общие связи между макроскопическими параметрами среды, но он ограничен опытными данными, и точность метода зависит от точности эксперимента. Увеличение точности данных требует

использования сложного и дорогостоящего оборудования. В рамках феноменологического подхода предложено несколько десятков различных приближенных теорий горения, обзор моделей и анализ их недостатков можно найти в монографиях [3, 10, 28, 101, 163].

В этом направлении основное усилие ученых было направлено на поиск методов решения дифференциальных уравнений тепломассопереноса с существенно нелинейными от температуры членами. Были выработаны несколько приближенных методов решения, таких как метод теплового потока, метод оптимума, метод баланса тепла, метод разложения экспоненты, метод модельных ступенчатых источников реакции [101, 199, 211] и другие. В некоторых работах, например [231], весь фронт пламени разбит на ряд зон: зону прогрева вещества в конденсированной фазе, жидкий слой на поверхности конденсированной фазы, который назван зоной вспенивания, двухфазный поток от поверхности топлива или дымогазовую зону, зону пламени в газовой фазе и зону продуктов горения. Представлены системы уравнений для разных зон горения твердого топлива, для каждой зоны сделаны упрощения, чтобы решить дифференциальные уравнения в замкнутой форме, не прибегая к численным методам. В работах [149÷153] рассмотрен феноменологический подход к процессу горения СТРТ: оценено влияние эффективного порядка ведущей химической реакции в тепловой волне на параметры горения, массовой доли инертной добавки к топливу и её теплофизических свойств на процесс горения, дана качественная оценка влияния теплопотерь на характеристики тепловой волны.

Наиболее полно изучено горение гомогенных ракетных топлив, в которых окислитель и горючее находятся в одной молекуле или же смешаны на молекулярном уровне. К ним в первую очередь относятся индивидуальные взрывчатые вещества и баллиститные пороха [99, 188]. Горение топлива управляется кинетикой химических реакций зоны пламени, и его скорость очень чувствительна к давлению в камере сгорания.

В гетерогенных конденсированных системах применяется топливо, состоящее из частиц порошкообразного наполнителя, хаотически распределенного в матрице связующего. В качестве наполнителей применяются окислители, добавки взрывчатых веществ, специальные добавки (энергетические, технологические и эксплуатационные), катализаторы, ингибиторы и другие вещества.

Современные смесевые системы пространственно существенно неоднородны по своим физико-химическим свойствам [23, 29, 96,

172, 175]. Примерная структура топлива приведена на рис. 1.1. Оно состоит из частиц двойного окислителя А и В разных размеров и форм, металлических добавок, катализаторов, ингибиторов С и других наполнителей.

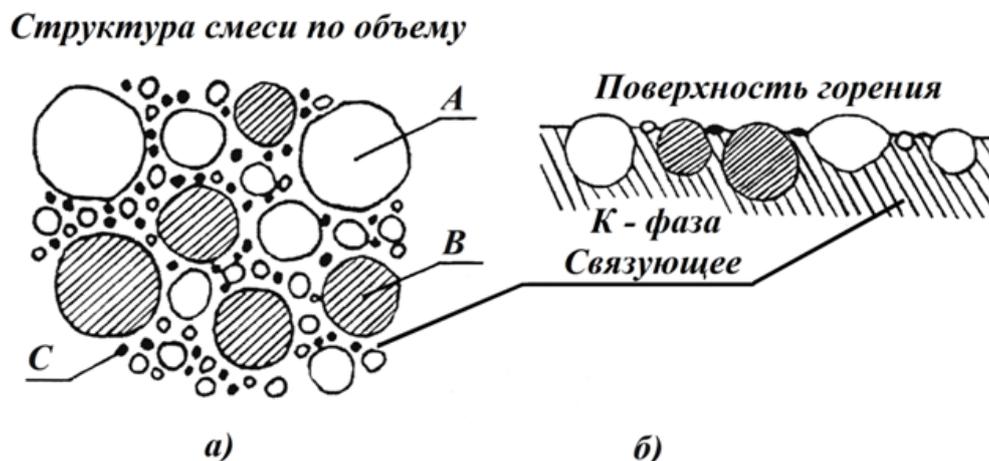


Рис. 1.1. Примерная структура смеси системы:
А – зерна одного окислителя, В – зерна второго окислителя,
С – частицы катализаторов, ингибиторов, металлических добавок
и других наполнителей.

Частицы расположены в связующем веществе, обычно состоящем из органических полимеров и придающем топливу необходимые физико-механические свойства, которые обеспечивают необходимую технологичность при изготовлении и прочность заряда при хранении и горении. Связующее одновременно выполняет роль горючего, то есть оно ответственно и за физико-химические свойства топлива, обеспечивая его необходимые энергетические характеристики. Связующее препятствует проникновению пламени внутрь конденсированной фазы.

Процесс горения зависит не только от кинетических и теплофизических факторов, но и от эффективности перемешивания реагентов, поступающих в реакционную зону [114]. Скорость горения может регулироваться выбором состава (особенно дисперсностью) окислителя и связующего вещества. Кроме рецептурных существуют и физические способы регулирования скорости горения смеси. Это, например, конструктивные приемы путем введения в топливо теплопроводящих элементов [68], воздействие электрическим [15, 63, 195] или магнитным полем [89].

При появлении смесевых твердых топлив на первой стадии рассматривались только теории газофазного горения. В этот период

большое распространение получила модель гранулярно-диффузионного пламени М. Саммерфильда [109]. Однако расчетную формулу рекомендуется считать как эмпирическую [7], так как при её выводе сделан ряд произвольных допущений. Принято, что продукты газификации горючего и окислителя образуют отдельные «пакеты», масса которых не зависит от давления и мала по сравнению с массой кристалла окислителя и прослойки горючего. Принято также, что градиент температуры в газовой фазе усредняется по всей суммарной ширине кинетической и диффузионной зон.

Чисто газофазные модели не могут объяснить ряд экспериментальных зависимостей: влияние гранулометрического состава окислителя на скорость горения, зависимость скорости горения от начальной температуры, существование так называемого «беспламенного горения», то есть когда после гашения газофазного пламени вследствие резкого сброса давления волна горения распространяется по объему твердого топлива [109, 250]. Газофазные модели не дают удовлетворительного объяснения катализа при горении смесевых систем, приводят к ошибкам при определении значения температуры поверхности горящего образца.

Подобные обстоятельства требуют разрабатывать модели, учитывающие реакции в конденсированной фазе. Определенная корреляция между характеристиками терморазложения топлив и скоростью горения [26, 27], образование общих промежуточных продуктов при термораспаде и горении твердого ракетного топлива [75], отличие масс-спектра газообразных продуктов разложения при горении от суммы масс-спектров отдельных его компонентов [74] доказывают взаимодействие окислителя и горючего в конденсированной фазе.

Активная роль конденсированной фазы была обнаружена при исследовании распределения температуры при горении перхлората аммония [67, 126]. Использование лишь кинетических параметров твердофазных процессов для расчета скорости горения образцов СТТ позволило получить хорошее совпадение расчетных и экспериментально измеренных величин скорости [27]. Важная роль процессов, протекающих в конденсированной фазе топлива, подтверждает микросъемка поверхности затушенных образцов СТТ [16, 17]. Показано наличие расплавленного слоя на поверхности перхлората аммония, а также существенная трехмерность поверхностного слоя. Противоречат основной концепции газофазной модели и следующие экспериментальные данные. Согласно газофазной теории, передача тепла к поверхности

топлива осуществляется излучением. Однако при температуре пламени перхлората аммония порядка 1270 К и линейной скорости горения 1 см/с расчетная величина удельного теплового потока достигает величины $0,544 \text{ Вт/м}^2$, что возможно только теплопроводностью [25]. Согласно газофазной теории горения, толщина зоны пламени составляет $0,2 \div 1,0$ мкм. Добавка 0,5% хромита меди удваивает скорость горения. При такой концентрации расстояние между частицами катализатора составляет 50 мкм, которое значительно превышает толщину зоны пламени [240]. Следовательно, каталитическую активность хромита меди можно объяснить, только рассматривая реакции в конденсированной фазе. В работе [40] проведенные исследования показывают, что горение многих энергетических материалов описывается моделью горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе.

Однако модели горения, построенные полностью на объяснении процессов, происходящих в конденсированной фазе, также не могут в полной мере объяснить все закономерности горения, например зависимость скорости горения от давления в окружающей среде. Из сказанного следует, что необходимо слияние двух противоположных подходов.

Я. Б. Зельдович [61] показал, что конденсированная фаза более инертна, чем газовая, и время релаксации процессов в ней мало по сравнению со временем изменения распределения температуры в конденсированной фазе. Мгновенное значение максимальной температуры горения в газовой фазе полностью определяется значениями температуры поверхности горения и градиентом температуры в конденсированной фазе непосредственно у поверхности. Следовательно, процесс горения определяется процессами, происходящими в поверхностном слое конденсированной фазе, а газовая фаза рассматривается как дополнительный источник тепла, поступающего на поверхность топлива теплопроводностью.

М. В. Бекстед [11] отмечает, что при построении моделей горения следует учитывать влияние процессов в обеих фазах. При низких давлениях, когда градиент температуры в конденсированной и газовой фазах имеет меньшее значение, процессы в конденсированной фазе вносят значительный вклад. При повышенных давлениях температурный градиент в газовой фазе становится намного больше, чем в конденсированной, при этом время пребывания в конденсированной фазе становится настолько малым, что сводит к минимуму влияние твердофазных реакций. Это ведет к увеличению влияния газофазных процессов.

Следует отметить отличную точку зрения, изложенную в работах З. И. Фура [209, 210], согласно которой скорость распространения горения связывается с теплопередачей в конденсированной фазе и лишь косвенно учитывается кинетика химических реакций. Температура поверхности горящего заряда, от которой зависит скорость химической реакции в поверхностных слоях, определяется степенью расширения газов, образующихся при горении. При повышении давления степень расширения уменьшается, температура поверхности и скорость горения увеличиваются. Величина показателя степени в зависимости скорости горения от давления, согласно данной теории, оказывается связанной не с порядком химической реакции, а с показателем адиабаты. Возможен поиск более общей гипотезы, объединяющей рассмотренные выше подходы Я. Б. Зельдовича и З. Н. Фура.

Разнообразие форм превращения в тепловой волне, как на макро-, так и на микроуровне не позволяет описать процесс горения в рамках одной какой-нибудь универсальной модели. Кроме того, в работе [85] отмечается, что стремление исследователей построения детального механизма, описывающего процесс горения, требует знания концентрационных профилей всех компонентов реакционной смеси на всех стадиях процесса. Однако выполнить это требование пока не представляется возможным, так как природа ряда промежуточных лабильных частиц не установлена. Велика вероятность того, что в механизме горения участвуют частицы, еще не обнаруженные [87]. А в работах [53, 181] делается принципиальный гносеологический вывод о том, что, по-видимому, приходится иметь дело с короткоживущими, ненаблюдаемыми частицами согласно принципу неопределенности.

Отмеченная ситуация не только исключает, а наоборот, увеличивает потребность в аналитической теории горения, которая должна давать основные физические представления о характере процесса [101]. Реальнее идти путем выделения предельных случаев горения, когда можно значительно упростить описание процесса, учитывать влияние ограниченного числа факторов. Такие простейшие модели обычно работают в ограниченных диапазонах изменения свойств компонентов и варьирования внешних параметров. Обзоры подобных моделей приведены в работах [44, 76, 83, 140, 185]. Приближенные решения по моделям их с последующей интерполяцией на другие диапазоны области изменения параметров и свойств позволяют описать наложение различных факторов. Такая система требует разработки сети диагностических экспериментов, которая обеспечивала бы

достоверный выбор соответствующей модели для заданного топлива и для конкретных условий его работы.

В зависимости от соотношения масштабов зоны химической реакции и зоны диффузионного перемешивания компонентов все твердые топлива условно делятся на гомогенные и гетерогенные. Компоненты гетерогенных топлив по способности к самостоятельному горению в инертной среде классифицируются на компоненты инертного и активного типа. Если эффективный размер зерна активного типа меньше толщины зоны химической реакции в конденсированной фазе, то к такому топливу можно применять одну из гомогенных моделей горения и к нему справедливы выводы феноменологического подхода.

Дальнейшее подразделение моделей производится по соотношению размера частиц окислителя и толщины прогретого слоя в конденсированной фазе топлива. В моделях для мелких частиц окислителя рассматривается кинетический режим горения, когда реагенты успевают перемешаться до вступления в химические реакции (квазигомогенные модели). Противоположный подход описывается в моделях горения, рассматривающих диффузионный режим, когда размеры зерен превышают толщину прогретого слоя. При этом обязательно необходимо учитывать диффузию компонентов и определять точное соотношение окислителя и горючего в зоне горения.

Для промежуточных вариантов, когда зерна окислителя сравнимы с толщиной прогретого слоя, применяются различные способы усреднения неоднородностей тепловой и диффузионной структуры волны горения. Рассматриваются два способа усреднения: параллельное рассмотрение, когда параметры усредняются по геометрической поверхности горения (модели с однородным распределением температуры, или ОРТ-модели), и последовательное рассмотрение – усреднение осуществляется по временному интервалу (эстафетные модели).

В первом направлении, с однородным распределением температуры в прогретом слое из-за хаотического распределения частиц по объему и по поверхности образца, предполагается, что суммарная площадь плоских сечений всех частиц на поверхности топлива сохраняет свое значение. При этом доля площади, занимаемая окислителем, равна объемной доле во всем топливе. Массовая скорость горения определяется путем суммирования массовых потоков от каждой элементарной площадки от всех компонентов по всей поверхности топлива и дальнейшего усреднения потоков.

ОРТ-модели дают противоречивые с экспериментом результаты счета, если в состав СТТ входят компоненты, сильно отличающиеся по

линейным скоростям горения и пиролиза, например труднолетучая связка и быстрогорящий окислитель. Или размеры зерна активного типа крупны по сравнению с толщиной прогретого слоя связующего, когда после появления на поверхности они долго не воспламеняются, но затем быстро сгорают. В этом случае проводится усреднение по времени. Для определения средней линейной скорости горения способ не нов и давно используется практиками: находится отношение некоторого расстояния между метками по нормали к поверхности горения ко времени, в течение которого это расстояние будет пройдено фронтом пламени. То есть горение передается вдоль нормали от одного зерна окислителя к другому через прослойки связующего как по эстафете.

В статьях А. Г. Мержанова и В. И. Быкова [20, 107] отмечается, что теоретические и экспериментальные работы в области горения не всегда согласованы между собой, что приводит к некоторой разобщенности результатов и выводов, полученных разными методами при решении одной и той же задачи. Предложена четырехуровневая классификация степени адекватности используемых моделей.

Первый уровень адекватности. Требования к моделям этого уровня минимальны. Здесь важно, чтобы совпадала только главная характеристика рассматриваемого процесса, качественно отражающая ограниченную совокупность наиболее принципиальных свойств этого процесса. При моделировании горения твердых топлив этой характеристикой будет служить скорость горения.

Второй уровень адекватности. На этом уровне требуется не только сходство процессов, но и качественное совпадение зависимостей характеристик процесса при варьировании параметров, имеющих реальный физико-химический смысл. Важно сравнение характера поведения зависимостей, а их количественное значение может быть различным.

Третий уровень адекватности. На данном уровне требуется, чтобы зависимости каких-либо характеристик совпадали не только качественно, но и количественно. Если для одних характеристик процесса совпадение количественное, а для других качественное, то эти модели следует относить ко второму уровню.

Четвертый уровень адекватности. Этот уровень предполагает абсолютное совпадение результатов моделирования с экспериментом. Математическая модель должна полностью количественно описывать экспериментальную ситуацию с заданной степенью точности, экспериментальные результаты должны быть полностью предсказаны мо-

делью. На этом уровне заканчивается математическое моделирование процесса.

Среди огромного разнообразия существующих моделей горения смесевых твердых ракетных топлив остановимся подробнее на некоторых моделях

1.2. Изотропное распределение связующего

Рассмотрим модели горения, которые можно отнести к моделям первого уровня адекватности [107].

Работа К. Е. Германса в виде препринта 66–112, представленная в январе 1966 г. [34], послужила началом нового подхода в разработке статистических моделей горения. В этой работе и во всех последующих моделях данного направления принято изотропное распределение связующего около частицы окислителя, когда связующее расположено вокруг круглого сечения окислителя по поверхности раздела фаз топлива кольцом равной толщины по всем направлениям. По объему конденсированной фазы горючее распределено равномерно между всеми сферическими зёрнами окислителя, а вокруг зёрна расположено изотропно равномерным шаровым слоем.

В дальнейшем за основу в этом направлении принята модель конкурирующих пламен, разработанная М. В. Бекстедом, Р. А. Дерром и К. Ф. Прайсом (БДП-модель) в 1970 г. [8] Физическая основа данной модели схематически изображена на рис. 1.2. Связующее является инертным компонентом топлива, и его скорость выгорания подстраивается к скорости горения окислителя.

В газовой фазе рассматривается три вида пламен: кинетическое пламя окислителя как монотоплива, первичное диффузионное пламя между продуктами газификации окислителя и связующего и конечное диффузионное пламя между оставшимися продуктами разложения горючего и окислительными компонентами, которые остались после сгорания в монопламени. Первичное пламя почти столбчатое. Располагается оно между поверхностью топлива над границей связующего и окислителя с некоторой «кинетической» высоты до пламени окислителя. Высота конечного «параболоидного» пламени определяется решением задачи Бурке – Шуманна.

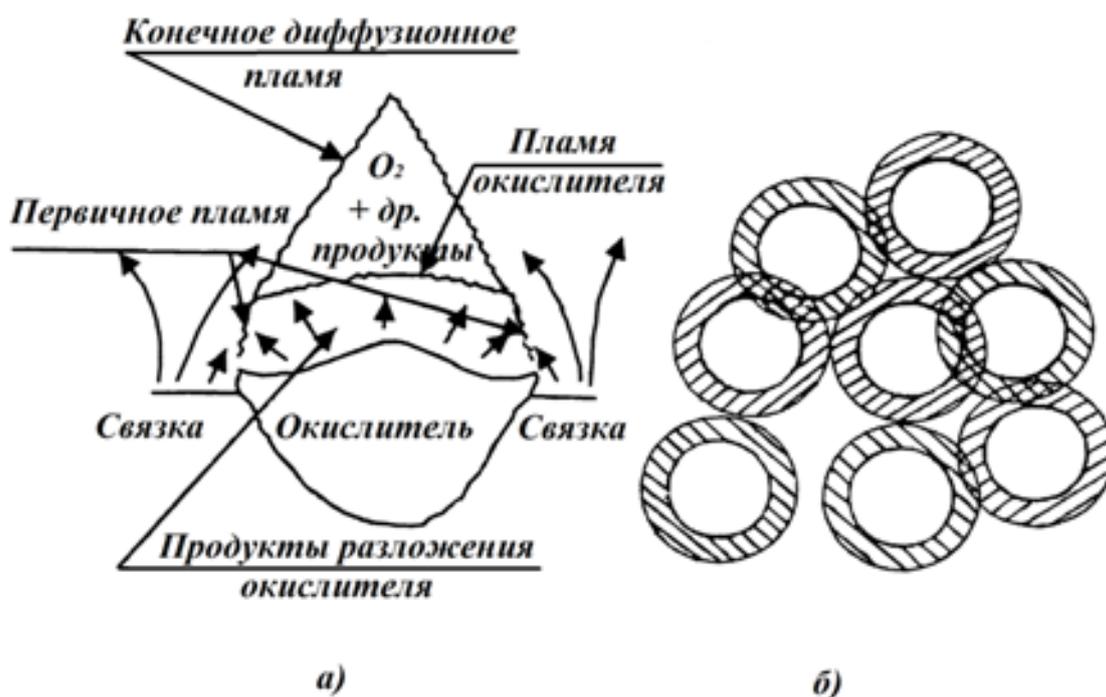


Рис. 1.2. Модель конкурирующих пламён: а) структура пламён [8]; б) вид поверхности горения; светлые круги – сечение зерен окислителя, заштрихованные кольца – связующее, принадлежащее окислителю

От сложной структуры пламён тепло поступает в конденсированную фазу теплопроводностью. Диффузионные пламена заменяются эффективными плоскими, эквивалентными по потоку в конденсированную фазу. В конденсированной фазе рассматриваются два дополнительных источника тепла: эндотермическое испарение связующего и экзотермический процесс разложения окислителя. Принимается равномерное распределение температуры по поверхности горения, и используются постоянные теплофизические характеристики.

В первой статистической модели К. Е. Германса учитывался еще один источник тепла – гетерогенная реакция между твердым связующим и газообразными продуктами разложения окислителя в небольших зонах, окружающих отдельные частицы и расположенных в углублениях связки (см. рис 1.3а). Глубина выемки связующего ε вокруг частицы окислителя диаметром D_c принимается равной разности начального D_0 и текущего диаметров $\varepsilon = D_0 - D_c$.

Подобные выемки были рассмотрены еще раньше Н. Н. Бахманом и А. Ф. Беляевым [7]. При дальнейших экспериментальных исследованиях выемки между зёрнами не наблюдались, поэтому данный источник тепла в последующих моделях горения был исключен. Однако следует иметь в виду, что при горении ряда СТТ частицы

окислителя утоплены в полимерном связующем [16, 17], в этом случае вероятны гетерогенные реакции на поверхности топлива.

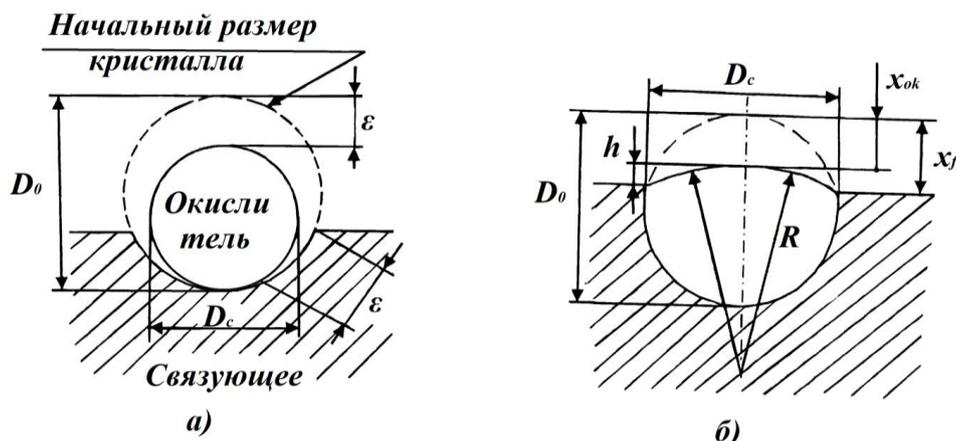


Рис. 1.3. Структура поверхности горения:
а) по модели К. Е. Германса [34]; б) БДП-модель [8]

При нахождении массовой скорости горения топлива для устранения нестационарности явления из всего процесса выгорания зерна окислителя в БДП-модели используется лишь один момент времени, а именно когда плоская поверхность связующего пересекает частицу по так называемому среднестатистическому сечению $D_c = \sqrt{2/3} * D_0$. Информация обо всех других моментах жизни зерна вообще не используется. Для половины частиц поверхность топлива проходит выше средней линии (рис. 1.3б), а для другой половины – ниже. Поверхность горения окислителя принимается в виде сферического сегмента радиусом R . Высота сегмента h зависит от величины сгоревшего свода окислителя $x_{ок}$ (с учетом времени задержки воспламенения) и толщины пиролизуемой связки x_f от момента появления частицы на поверхности горения и до момента проведения секущей плоскости $h = x_f - x_{ок}$. Если окислитель горит быстрее связующего, сферический сегмент будет утоплен вглубь топлива, т. е. не будет выступать над поверхностью. Аналогичное рассуждение будет и для частиц, которые пересекаются горячей поверхностью ниже центральной линии.

Для произвольного момента времени считается, что все частицы пересекаются поверхностью топлива по единственному сечению выбранного зерна окислителя (см. рис. 1.2б). С течением времени вид горячей поверхности топлива не изменяется, и она представляет собой застывшую картину хаотически расположенных одинаковых очагов горения сферических частиц окислителя.

В модели малых ансамблей (ММА) [232, 241] используется информация о нескольких последовательных моментах времени выгорания отдельного зерна, происходящих через одинаковые промежутки времени (рис. 1.4). Частицы во все рассматриваемые моменты выгорания одного зерна включаются в одну малую группу и располагаются хаотически по поверхности горения (рис. 1.4б).

В пределах одной группы плоские сечения сферических частиц окислителя отличаются друг от друга, но они повторяются во всех других группах. Соседние группы могут частично перекрываться и быть вложенными друг в друга, по соседству, вероятно, могут оказаться частицы с одинаковыми сечениями от разных групп. Мгновенная фотография всей поверхности горящего образца полностью заполняется такими ансамблями малых групп. С течением времени вид поверхности меняется: частицы появляются на поверхности беспорядочно, через некоторое время воспламеняются, сгорают или улетают в газовую фазу. Частицы окислителя будут иметь сечения с разными диаметрами, но к каждой частице прилагается одинаковое по площади количество связующего. Следовательно, соотношение окислителя и связующего будут изменяться, и, соответственно, будут разные формы пламён. Выгорание каждой из равновеликих частиц будет происходить по одинаковому закону, но как бы сдвинуто по фазе на постоянную величину. Суммарное соотношение площадей окислителя и связующего будет сохраняться.

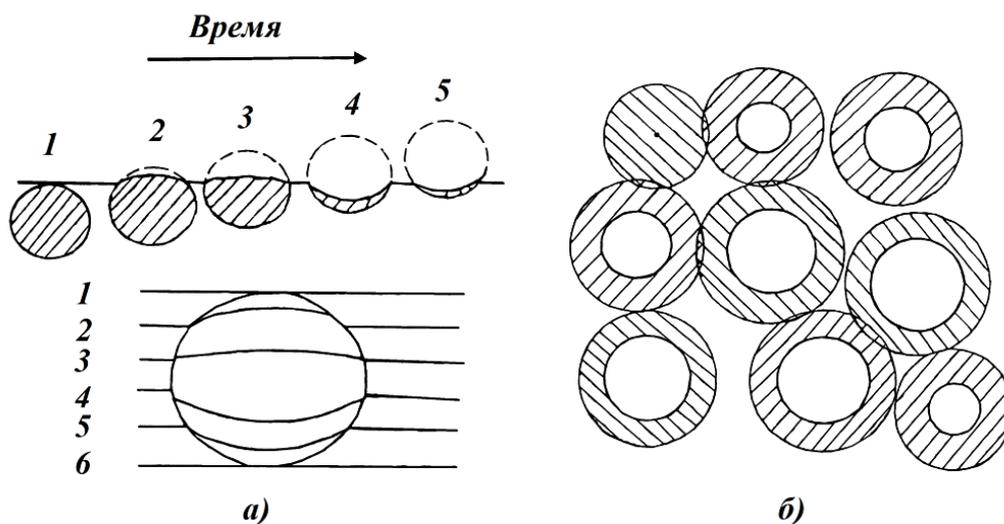


Рис. 1.4. Модель малых ансамблей: а) процесс выгорания частицы, 1–6 – последовательные моменты выгорания окислителя [232]; б) малая группа частиц окислителя на поверхности горения

Выводы модели будут справедливы, если принять вид поверхности горения и форму пламён около частиц неизменными во времени, застывшими внутри каждой группы. Таким образом, горящий образец можно представить застывшим разноликим фронтом горения.

В модели Кинга [247] анализируется выгорание ячейки топлива в виде прямоугольника с относительными размерами $10 \times 8,66 \times 8,2$, ограниченного адиабатическими плоскостями симметрии. В центре ячейки находится одна сферическая частица окислителя диаметром меньше размеров прямоугольника, остальной объем заполнен связующим. Частицы по объему топлива расположены в узлах кубической решетки, а по поверхности топлива в строгом порядке в узлах квадратной сетки (см. рис. 1.5). Предполагается, что поверхность топлива всегда остается параллельной плоскости симметрии ячейки и перпендикулярной наименьшему ребру прямоугольника.

При выгорании образца частицы одновременно появляются на всей поверхности, синхронно горят и одновременно сгорают. В каждый момент времени изменяется соотношение площадей окислителя и связующего, а в соответствии с этим изменяются мгновенные температуры поверхностного слоя и массовые скорости горения. Тем самым идет учет нестационарности.

В модели, в отличие от рассмотренной выше физической картины пламён, диффузионное пламя «размазывается» над всем топливом в виде плоского слоя толщиной x_D^* . Эта высота находится из решения задачи Бурке – Шуманна так, чтобы тепловыделение в слое прошло на 90%. Это сделано для ограничения высоты, так как при стехиометрическом соотношении компонентов теоретическая высота пламени становится бесконечной. На рис. 1.5а x_{RPF}^* и x_{AP}^* «кинетические» высоты соответственно начала диффузионного пламени и монопламени.

$$x_{AP}^* = \dot{m}_{ок} / (k_{AP} * P^{\delta_{AP}}); \delta_{AP} = 1,8; k_{AP} = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right)$$

Мощность объемного тепловыделения $Q(x)$ в плоском слое диффузионного пламени постоянна, а в кинетическом пламени окислителя зависит от его расстояния до поверхности. На рис 1.5б мощность изображена сплошной и пунктирными линиями для монопламени и прямоугольником для диффузионного пламени. У Кинга монопламя располагается над всей поверхностью окислителя, в отличие от БДП-модели, где оно ограничено «параболоидным» диффузионным пламенем и с увеличением высоты постепенно стягивается в точку. Кинг рассчитывает подповерхностные реакции.

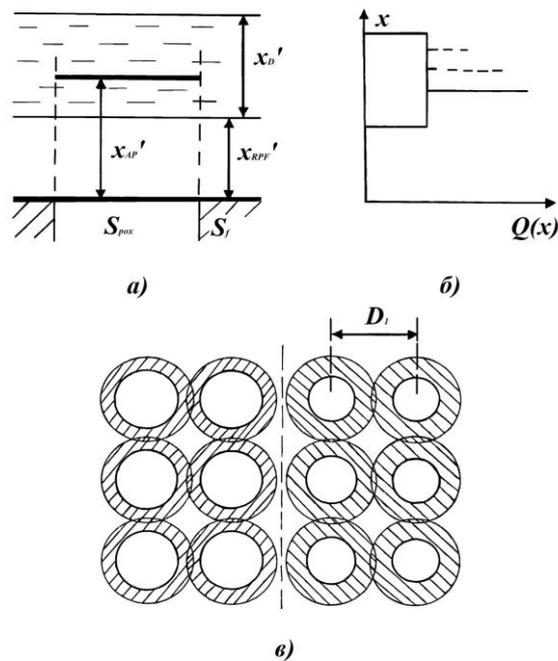


Рис. 1.5. Модель нестационарного горения:

- а) структура газовых пламён;
- б) мощность объемного тепловыделения [247];
- в) вид поверхности горения в разные моменты времени

Среди рассмотренных моделей горения монодисперсного состава смесевых твердых топлив следует отметить теоретические исследования В. К. Штрале [221] о распространении пламени по заряду СТТ монодисперсного состава с почти упорядоченной структурой. Анализ полученного решения показывает, что скорость распространения пламени в некоторую точку в первую очередь зависит от статистических свойств упаковки заряда вдоль направления, параллельного вектору линейной скорости горения. Частицы, отстоящие от этого направления более чем на несколько диаметров, практически не влияют на скорость тепловой волны. Наиболее важным результатом данной работы, по-видимому, является вывод о целесообразности построения модели горения топливного заряда шириной всего лишь в два диаметра частиц.

Во всех существующих моделях горения принимается, что связующее равномерно распределено между всеми зёрнами активного типа и около каждой частицы распределено изотропно. Однако при условии полного распределения связующего между частицами окислителя сферами (или кругами) невозможно заполнить пространство (или поверхность) без пустот и (или) взаимного проникновения друг в друга горючих, принадлежащих соседним частицам. Это видно из

рис 1.2÷1.5. Следовательно, в реальных условиях около каждой частицы окислителя «его» связующее должно распределяться по разным направлениям с разной толщиной. Рассмотрению такого анизотропного распределения связующего посвящена настоящая работа.

1.3. Модели второго уровня адекватности

Параллельно с моделями изотропного распределения связующего с 60-х гг. прошлого века разрабатываются модели слоевых образцов типа «сэндвич» [110, 196, 197] (рис. 1.6).

Слоевое топливо состоит из чередующихся слоёв горючего и окислителя, представляет собой двумерную упрощенную модель трехмерного смесового топлива. Хотя модель далека от истинной структуры гетерогенного твердого топлива, она позволяет изолированно рассмотреть различные физико-химические явления для их лучшего исследования, устраняет внутреннюю нестационарность горения, связанную со случайным распределением частиц по размерам и форме. Модель позволяет качественно описать экспериментальные результаты и определяет способы целенаправленного воздействия на баллистические свойства смесовых топлив [49, 184].

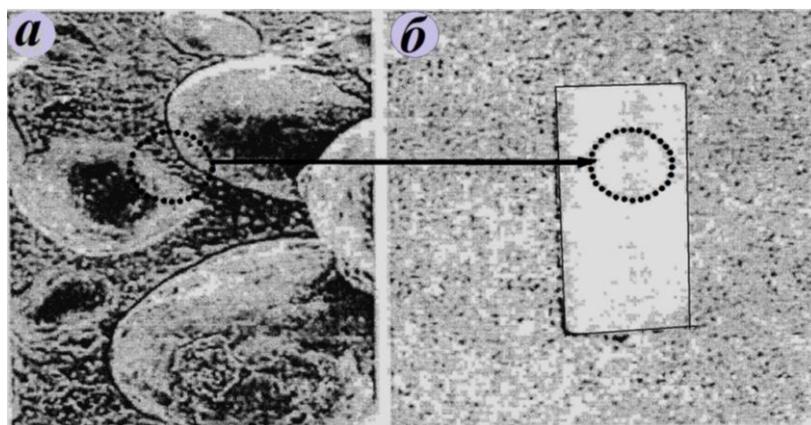


Рис. 1.6. Общий вид топлива [197]: а) гетерогенного смесового топлива; б) слоевого твердого топлива

Р. П. Фитцджеральд и М. К. Брюстер отмечают, что первая аналитическая модель слоевых топлив опубликована в 1960 г. [197], а первое экспериментальное исследование выполнено в 1967 г. [196] Однако надо отметить, что выгорание ингредиентов слоями рассматривалось уже в 50-х гг. XX в., когда еще не разрабатывалось современное направление моделирования смесовых топлив. Среди этих работ можно отметить «двухтемпературную» модель горения П. Д. Шульца и

А. О. Деккера [116, 254, 257] и теорию «теплого слоя» Р. Ф. Чейкена и В. Х. Андерсена [214, 229].

Первая модель, или постулат «двух температур», основана на том, что в микроскопическом масштабе разложение твердых окислителя и связки являются независимыми друг от друга процессами. При установившемся горении топлива средние линейные скорости разложения окислителя и связки равны между собой и равны средней линейной скорости горения топлива в целом. Они подчиняются уравнению Аррениуса, т. е. скорости разложения твердой фазы являются функциями температур поверхности. Так как кинетические параметры разложения компонентов топлива различны, то различны и средние поверхностные температуры окислителя \bar{T}_{so} и связующего \bar{T}_{sf} , что, в свою очередь, вызывает различные уровни поверхности h_f компонентов топлива.

В модели рассматривается плоская многослойная система слоев горючего и окислителя, её примерное сечение изображено на рис. 1.7а. Использование модели позволило удовлетворительно прогнозировать характеристики твердых ракетных топлив на основе нитрата аммония и в меньшей степени на основе перхлората аммония [76].

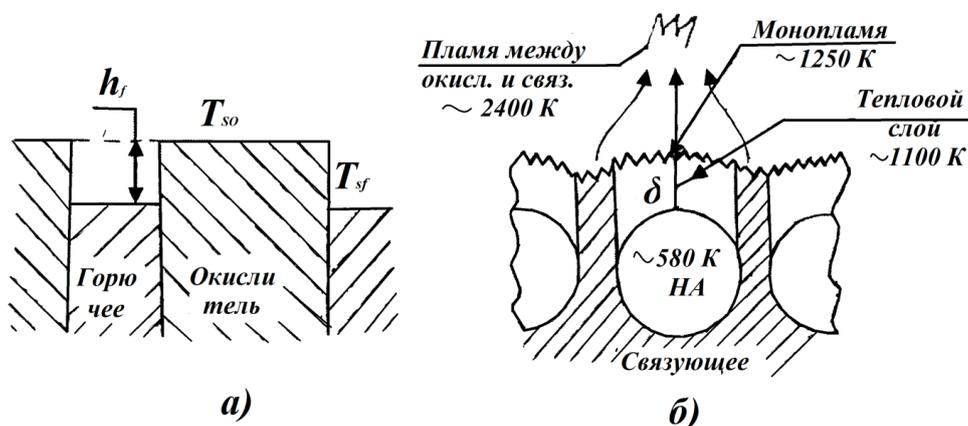


Рис 1.7. «Двухтемпературная» модель горения:
 а) чередование плоских слоев горючего и окислителя [116];
 б) тепловой слой над частицей окислителя [214]

Теория «теплого слоя» [214] основана на постулате «двух температур». Предполагается, что разложение твердой фазы обусловлено теплопередачей из зоны пламени или теплового слоя, окружающего частицу окислителя (рис. 1.7б). Зона пламени образуется в результате газофазных окислительно-восстановительных реакций между продуктами пиролиза окислителя. Тепловыделение в газовой фазе

за пределами теплового слоя шириной δ не влияет на скорость горения топлива. Эта теория применима для смесевых твердых топлив на основе только нитрата аммония.

Когда слоевое топливо горит в условиях стационарной внешней среды, то после некоторого переходного периода следует стационарное горение при условии, что слои топлива постоянны по толщине и составу. Смесевое топливо в микромасштабе всегда подвержено нестационарному горению из-за своей трехмерной структуры, случайного распределения частиц по размерам и вариации локального соотношения компонентов.

Подобно смесевым топливам, слоевые системы имеют неплоский профиль горячей поверхности (рис. 1.8). Относительное выступление одного слоя над другим определяет места максимальной и минимальной теплопередачи к поверхности. В работе [197] отмечается, что во впадинах локальная скорость горения по нормали к поверхности имеет относительный максимум, обусловленный большим теплопритоком от горячего стехиометрического диффузионного пламени. На гребне горячей поверхности, который часто оказывается в центре слоя твердого горючего, локальная нормальная скорость горения также максимальна. Это обусловлено теплопередачей внутри конденсированной фазы к слою горючего, выступающего в роли стока тепла.

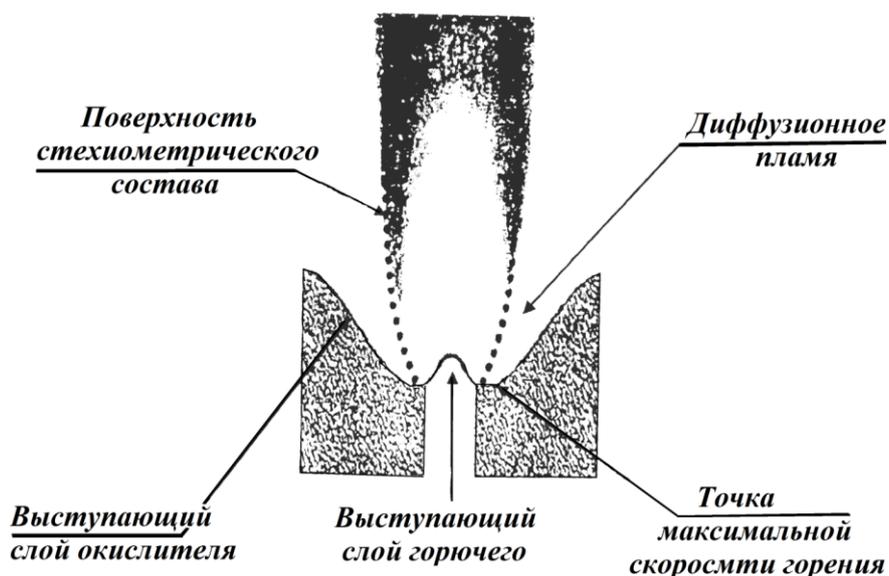


Рис. 1.8. Схематическое изображение горящего слоевого топлива [196]

После полувековых попыток моделирования горения гетерогенных слоевых топлив достигнут большой прогресс в объяснении экспериментальных данных по горению и пониманию влияния различ-

ных параметров на процесс горения. Несмотря на обилие экспериментальных результатов по горению слоевых систем [196], детальное сопоставление с расчетными результатами проводилось лишь в редких случаях. Отмечается, что объем экспериментальных данных не удалось адекватно использовать для сравнения с результатами моделирования; с другой стороны, опытные данные не вполне адекватны расчетам. Это указывает на то, что моделирование слоевых систем относится ко второму уровню адекватности [107].

1.4. Расчет структуры смесового топлива

Смесовые твердые топлива гетерогенны по своей природе. Скорость горения топлив определяется процессами, протекающими в волне горения как в газовой, так и в конденсированной фазе. Зависимость скорости горения от дисперсности частиц делает необходимым исследование локальной структуры топлив. За последние десятилетия появилось достаточно много работ, в которых предпринято моделирование структуры смесовых систем или отдельных элементов этой структуры [10, 81, 180, 215].

М. В. Бекстед [10] разделяет модели стационарного горения топлив на три категории: (1) модели, основанные на глобальной кинетике; (2) модели, основанные на расширенной глобальной кинетике, рассматривающие механизм с конечными скоростями реакций в газовой или конденсированной фазе либо в обеих фазах; (3) многофазные модели с детальными кинетическими механизмами, состоящими из сотен компонентов и элементарных стадий. Решать такие задачи позволило современное состояние средств и методов проведения расчетов, увеличение производительности компьютерной техники.

Во многих работах под структурой топлива понимается химическая структура пламени [56, 69]. Однако моделирование пока еще не является инструментом предсказания экспериментальных результатов, но в его сегодняшнем состоянии результаты могут быть использованы в качестве полезного ориентира.

В настоящей работе рассматривается тепловая или физическая структура топлива [159].

Для расчета структуры смесового твердого ракетного топлива (СТРТ) в последние годы предложено несколько методов. Один из методов – метод клеточных автоматов [36, 57, 168].

Выбирается самая крупная «редко встречающаяся» частица, находится объем топлива, приходящийся на редкостную частицу. Этот

объем определяется как представительный кубический объем горючей смеси (ПКОГС), как минимальный объем вещества, в котором присутствуют частицы всех сортов и размеров в количестве, пропорциональном массовым долям компонентов в топливе. Для рассматриваемой гетерогенной системы всегда можно вычислить размер, форму ПКОГС и количество содержащихся в нем частиц.

Производится операция частичной гомонизации системы, при которой частицы меньше определенного размера D_{homo} считаются составляющими матрицы связующего. Частицы размером $D > D_{homo}$ размещаются в кубе ПКОГС. Размер гомонизации выбирается с учетом характерных масштабов задачи, таких как толщина прогретого слоя, длина пути диффузии реагентов и тому подобное. Разумным значением D_{homo} принимается порядок десятков микрометров, например, для топлив на основе перхлората аммония справедливо принимается $D_{homo} = 10$ мкм.

Далее производится размещение полученного набора частиц в кубе ПКОГС. Частицы считаются твердыми сферами. Вследствие частичной гомонизации упаковка шаров «неплотная» (типично шары занимают около половины объема ПКОГС).

Используются упрощенные алгоритмы, сочетающие генерацию случайных координат центра очередного вставляемого шара и одновременное раздвигание уже размещенных шаров, чтобы они не перекрывались. В итоге структура топлива описывается таблицей, содержащей номер, сорт, диаметр и координаты центра каждого шара в ПКОГС. Пространство между шарами считается заполненным гомогенизированной матрицей.

Весь объем куба ПКОГС представляется в виде трехмерного массива размером $N*N*N$, состоящего из структурных элементов в форме кубических ячеек, которые называются клетками.

Размер клеток принимается равным $a = A/N$, где A – размер куба ребра ПКОГС. Шары в клеточном пространстве представляют собой ступенчатые области, составленные из кубиков-клеток, заполненных соответствующим веществом (см. рис. 1.9). Считается, что каждая клетка способна к самостоятельному горению, время сгорания клетки зависит от скорости горения её вещества и от её окружения.

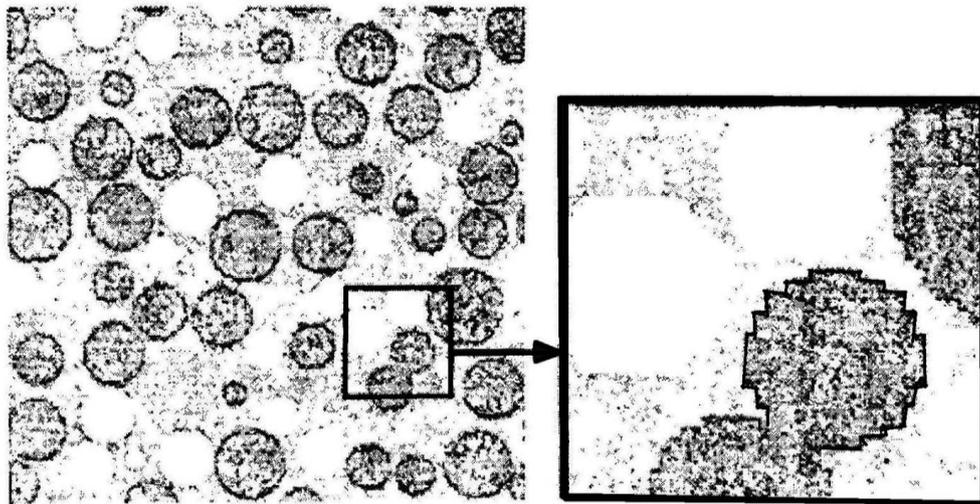


Рис. 1.9. Произвольное сечение ПКОГС в клеточном представлении при $N = 200$ [36]; справа – увеличенный фрагмент сечения

Кубик-клетка начинает гореть, когда хотя бы одна из его граней оказывается на поверхности горения. По истечении определенного промежутка времени клетка сгорает – твердое вещество клетки замещается газом, что обеспечивает перемещение поверхности горения. Различие индивидуальных скоростей горения вещества клеток вызывает отклонение формы поверхности горения от плоской.

В статье [36] не уточняется правило «раздвигания размещенных шаров», скорости горения структурных элементов – клеток – не рассчитываются, а задаются, не уточняется способ расчета средней скорости горения.

В работах [146, 147] предложен метод вязкой суспензии – метод случайного размещения твердых сфер в пространстве (или твердых дисков на плоскости), заключающийся в расчёте эволюции системы сфер (дисков) к равновесному состоянию, в котором они не пересекаются.

С помощью датчика случайных чисел задаются начальные координаты N сферических частиц с известными разными радиусами.

Частицы находятся в непрерывном хаотическом движении. При сближении частиц на расстояние меньше суммы их радиусов между ними возникают центральные силы отталкивания, которые обращаются в нуль для непересекающихся частиц, и шары расходятся. Кроме этого на частицы действует вязкая сила, за счёт которой свободные частицы остановятся.

Для расчёта структуры топлива необходимо «заморозить» систему частиц в некоторый момент времени, зафиксировав координаты

частиц. В этом состоянии некоторые частицы могут пересекаться, и потребуется процедура прореживания. Для прореживания принимается, что на частицу действует вязкая сила, за счет которой свободная частица остановится, и при достаточно большом значении коэффициента вязкости система придёт в состояние равновесия, в котором все частицы неподвижны и не пересекаются.

Автор [146] надеется, что реализация точечного процесса вязкой суспензии рано или поздно приведет систему к состоянию равновесия, хотя строгого математического доказательства данного утверждения не существует.

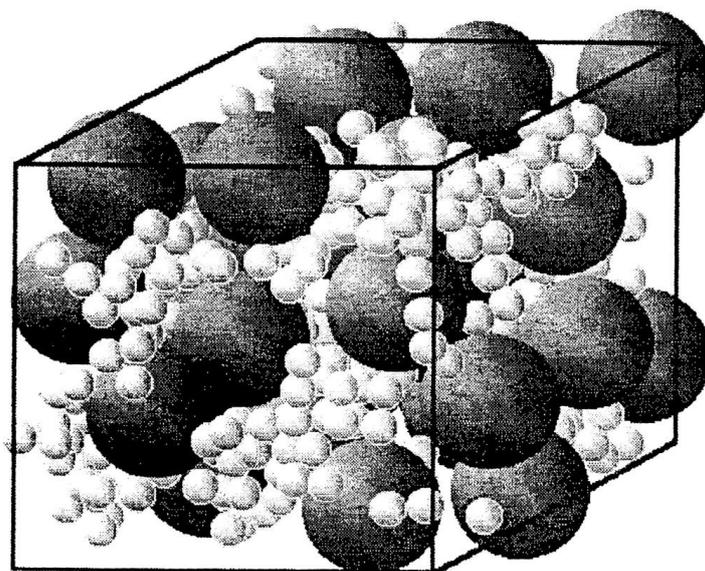


Рис. 1.10. Трехмерная структура металлизированного ГКС [147]:
крупные частицы – ПХА; мелкие частицы – алюминий
($d = 0.25$; $v_{\text{ПХА}} = 0.5$; $v_{\text{Al}} = 0.11$)

На рис. 1.10 показана структура объемной модели смесового твердого топлива, содержащего частицы двух типов: крупные частицы окислителя, например перхлората аммония (ПХА), и мелкие частицы алюминия.

Поскольку задача геометрическая, в работе отвлекаются от реального пространственного масштаба системы и вводят относительный масштаб, в котором диаметр частиц окислителя принимается равным единице, а относительный диаметр частиц алюминия d меньше единицы. Введены относительные объемные концентрации частиц окислителя $v_{\text{пха}}$ и частиц алюминия v_{Al} .

На рис. 1.11 показаны варианты случайного размещения частиц внутри квадратной области размером 25×25 при разных объемных концентрациях. Считается, что пространство между частицами за-

полнено связующим, что обеспечивает прочность системы при любых концентрациях частиц. Рисунок показывает возникновение упорядоченного расположения частиц по мере возрастания их объемной плотности. При плотности $\rho < 0,5$ регулярные структуры не наблюдаются: частицы в объеме распределены хаотически. Рост объемной плотности частиц приводит к упорядочиванию структуры, характерной для плотной упаковки, близкой к гексагональной.

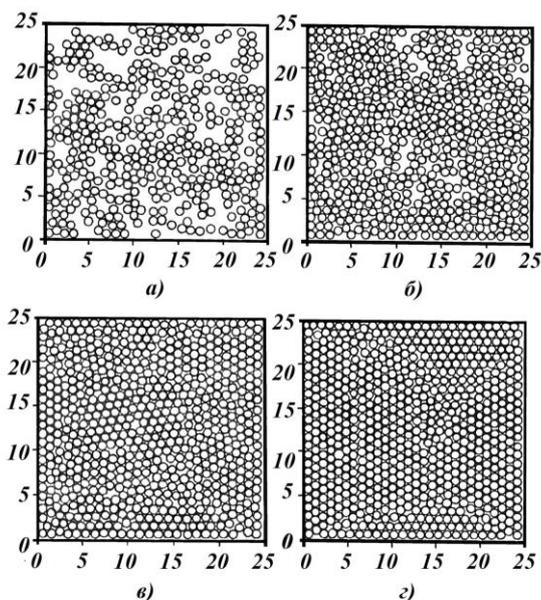


Рис. 1.11. Размещение жестких дисков на плоскости методом вязкой суспензии для разных объемных плотностей заполнения ρ : а) – 0,5; б) – 0,7; в) – 0,8; з) – 0,84 [147]

При $\rho < 0,8$ структура частиц напоминает разрозненные элементы кристаллической решетки, которые окружены областями с аморфной структурой. Даже при плотнейшей упаковке при $\rho \geq 0,84$ в системе имеются небольшие области аморфной структуры.

На рис 1.12 приведена мгновенная картина поверхности горения гетерогенной конденсированной системы (ГКС). Считается, что поверхность связующего считается плоской, а частицы окислителя пересекаются по диаметру D_c . Вводятся понятия псевдосвязующего и псевдонаполнителя для каждого размера частиц D_c . Связующее вместе с частицами окислителя, с диаметрами сечения поверхностью меньше или равным D_c , образует псевдосвязующее. Частицы окислителя с диаметром сечения большими D_c образуют псевдонаполнитель.

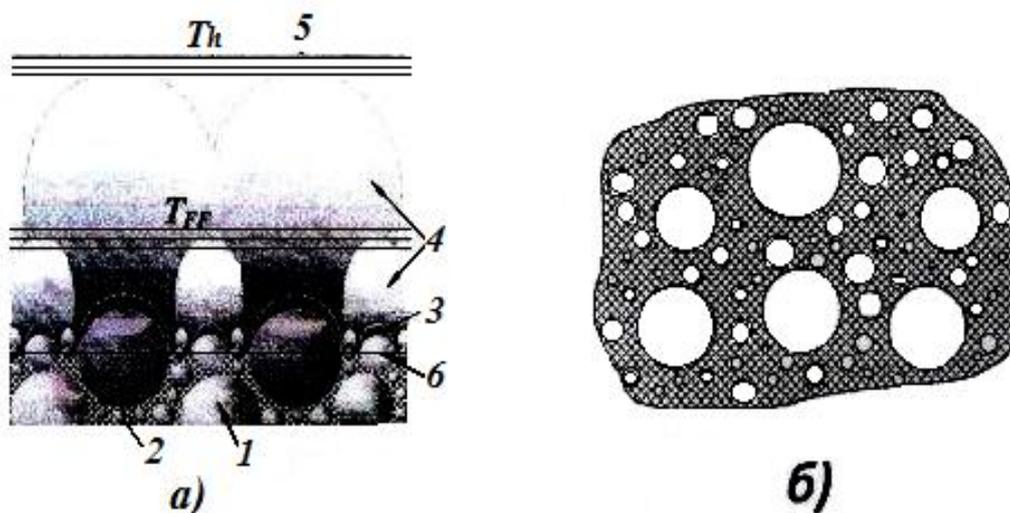


Рис. 1.12. Структура пламени (а) и поверхности горения (вид сверху) (б) безметаллических ГКС [147]:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1 – частицы ПХА; | 2 – связующее; |
| 3 – первичное пламя ПХА; | 4 – диффузионное пламя; |
| 5 – смесь продуктов сгорания; | 6 – поверхность горения |

Таким образом, частицы окислителя распределены по псевдосвязующим не по своим исходным размерам, а по размерам своих сечений мгновенных поверхностей горения. Продукты сгорания «нижнего» псевдосвязующего (с малым D_c) смешиваются с продуктами первичного разложения более крупных частиц окислителя и, сгорая с ним, образуют продукты сгорания более «высокого» псевдосвязующего.

При описи агломерации частиц металла используется модель «карманов» и «межкарманных мостиков» (МКМ) [5, 183]. В работе анализируется локальная структура топлива вокруг совокупности так называемых «базовых» частиц. Межцентровые расстояния до ближайших соседей являются случайными величинами, распределёнными по экспоненциальному закону в соответствии с трансформированным законом Пуассона, а также исходя из условия взаимного непроникновения объёмов соседних частиц. Анализ структуры топлива завершается, когда сумма телесных углов, образованных соседними частицами с центром базовой, достигнет значения полного телесного угла (см. рис. 1.13а). После выяснения структуры анализируется возможность образования карманов и МКМ.

«Межкарманный мостик» МКМ – 3 (см. рис. 1.13б) представляет собой тело, ограниченное конической поверхностью, – 2, касательной к двум частицам окислителя – 1 и поверхностями собственно частиц окислителя.

ГЛАВА 2. РАСЧЕТ ЛОКАЛЬНОГО АНИЗОТРОПНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Поверьте, что сможете, и полпути уже пройдено.

Теодор Рузвельт

Из-за существенной неоднородности смесевой системы и многообразия процессов в волне горения необходима определенная детализация процесса горения. Существующий уровень детализации довольно подробно разработан, однако он не позволяет даже качественно описать геометрию поверхности топлива, которая наблюдается экспериментально. Кроме того, в моделях рассматривается изотропное распределение связующего или распределение связующего равномерным кольцом около зерна окислителя.

В главе предложена методика расчета локального анизотропного распределения связующего (ЛАРС) около сферической частицы окислителя, получено среднестатистическое сечение смесевой системы.

2.1. Пространственное расположение частиц окислителя

В. К. Штрале [221] теоретически рассмотрел распространение пламени по смесевому твердому топливу с почти упорядоченной структурой. Анализ показывает, что для топлив монодисперсного состава скорость распространения пламени в первую очередь зависит от свойств упаковки топлива. Частицы, которые отстоят от перпендикуляра к поверхности заряда больше чем на несколько диаметров, практически не влияют на скорость горения. Следовательно, при моделировании горения целесообразно рассматривать топливный заряд шириной лишь в два диаметра частиц, т. е. ближний порядок.

Предполагается, что в расположении сферических зерен окислителя наблюдается ближний порядок, который соответствует самым плотным кристаллическим упаковкам – либо гранцентрированной кубической, либо гексагональной [48, 174]. Плотнейшая упаковка шаров одного размера получается следующим образом. Шары располагаются в одной плоскости. Центры соседних шаров будут находиться на одинаковом расстоянии друг от друга, равном диаметру шаров $d = D_0$ в вершинах правильного треугольника. Около каждого шара его ближайшие 6 соседей образуют правильный шестиугольник. Это показано на рис. 2.1. На рис. 2.1а изображены про-

екции центров шаров на плоскость XU – светлые кружочки. Этот слой условно обозначается слоем А. Рисунок показывает, что на 7 шаров слоя А во втором слое можно положить только три шарика. Они могут быть расположены двумя способами: либо центры шаров займут положение черных кружочков – слой В, либо крестиков – слой С. Допустим, что расположили слой В. Третий слой может быть либо слоем А, либо слоем С, т. е. возможно всего лишь максимум три слоя шариков.

Исходя из требования симметрии, около каждого слоя должны стоять либо два других слоя, т. е. чередование слоев АВСАВС, либо по обе стороны один и тот же слой – АВАВАВ. Другие чередования маловероятны и относятся к дефектам кристаллической структуры. Укладка шаров АВС соответствует гранецентрированной кубической упаковке, а укладка АВА – гексагональной. Обе упаковки имеют одинаковые концентрации шаров, наибольшая объемная доля монодисперсных частиц достигает значения $v_{vm} = 0,7405$.

При меньшей объемной доле v_v частиц, расстояние между центрами увеличивается и определяется выражение

$$d = D_0 \sqrt[3]{v_{vm}/v_v}.$$

Рис. 2.1в показывает, что трехслойную систему шаров простым поворотом осей координат на угол $54,74^\circ$ против часовой стрелки можно перевести в новую двухслойную систему. Элементарные ячейки горения, т. е. наименьшие фрагменты СТРТ, горение которых происходит по тем же закономерностям, как и всего топлива в целом, образуются частицей окислителя и ее ближайшими двенадцатью соседями. Принимается, что две элементарные ячейки, соответствующие упаковкам АВС и АВА, равновероятны. Ячейки изображены на рис. 2.1д и е. Считается, что ячейки хаотично распределены по объему топлива и встречаются одинаково часто (см. рис. 2 во введении).

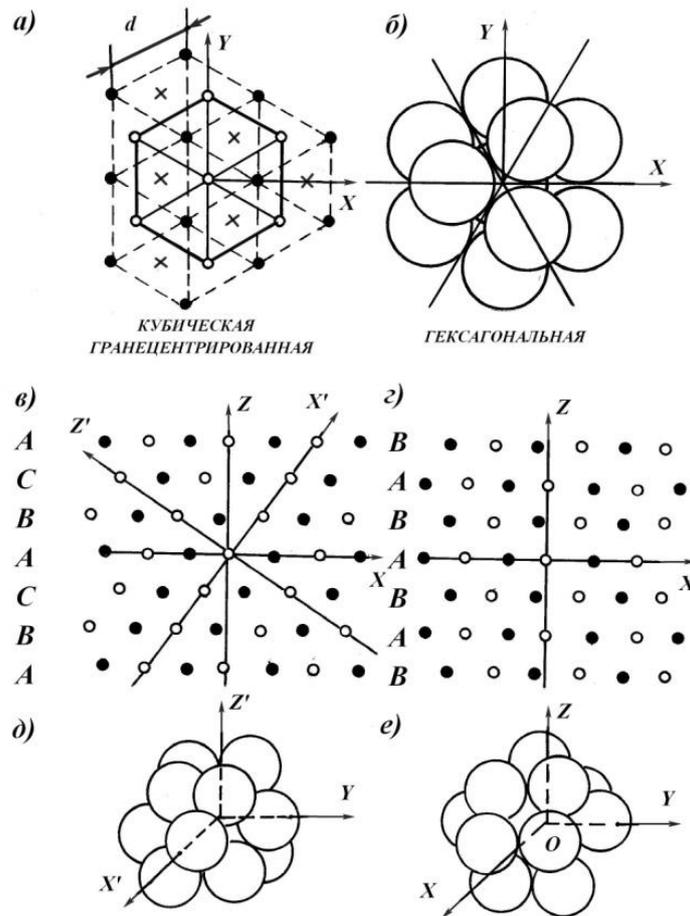


Рис. 2.1. Ближний порядок частиц окислителя:
 а) проекции центров шаров на плоскость XOY ;
 б) ближайшее расположение частиц окислителя;
 в, г) расположение слоёв вдоль оси OZ ;
 д, е) элементарные ячейки топлива;
 в, д) кубическая гранецентрированная упаковка;
 г, е) гексагональная упаковка шаров

Из рис. 2.1 видно, что выбранные ячейки имеют плоскости и оси симметрии. Предположение о ближайшем порядке расположения соседних частиц около центральной и о совпадении этого расположения с одной из кристаллических структур позволяет задать координаты центров сферических частиц в декартовой системе координат XYZ с началом в центре ячейки. Ось OZ совмещается с осью симметрии высшего порядка: это ось третьего порядка для упаковки АВА (см. рис. 2.2а) и ось четвертого порядка для упаковки АВС (см. рис. 2.2б). На рисунке оси симметрии перпендикулярны плоскости чертежа, проведены также плоскости симметрии I и II, показаны наибольшие углы φ_m для расчета сечений на ЭВМ. Вторая декартова ось координат проводится через центры трех близлежащих шаров, расположенных на расстоянии d друг от друга.

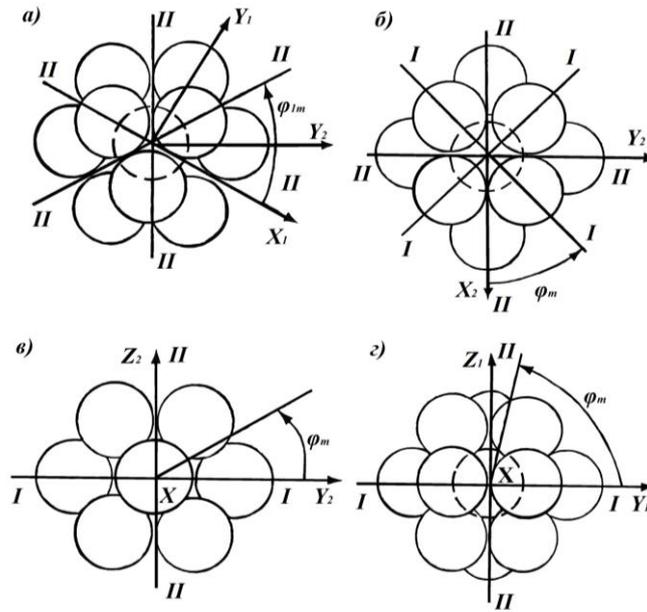


Рис. 2.2. Оси симметрии элементарных ячеек:
 а) упаковка АВА, ось симметрии № 1;
 б) упаковка АВС, ось симметрии № 2;
 в) упаковка АВС, ось симметрии № 3;
 г) упаковка АВА, ось симметрии № 4

Совместное рассмотрение рис. 2.1 и 2.2 позволяет задать координаты центров шаров элементарной ячейки горения в выбранной декартовой системе координат.

$$\begin{aligned}
 \text{Упаковка АВС: } x &= \begin{cases} dn & , \text{ при } k - \text{ четн.} \\ d\left(n + \frac{1}{2}\right) & , \text{ при } k - \text{ нечетн.} \end{cases} \\
 y &= \begin{cases} dm & , \text{ при } k - \text{ четн.} \\ d\left(m + \frac{1}{2}\right) & , \text{ при } k - \text{ нечетн.} \end{cases} \\
 z &= \frac{1}{\sqrt{2}} dk
 \end{aligned} \tag{2.1.a}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Упаковка АВА: } x &= \begin{cases} \frac{\sqrt{3}}{2} dn & , \text{ при } k - \text{ четн.} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} d\left(n + \frac{1}{3}\right) & , \text{ при } k - \text{ нечетн.} \end{cases} \\
 y &= \begin{cases} dm & , \text{ при } \begin{cases} k - \text{ чет.}, n - \text{ чет.} \\ k - \text{ нечет.}, n - \text{ нечет.} \end{cases} \\ d\left(m + \frac{1}{2}\right) & , \text{ при } \begin{cases} k - \text{ чет.}, n - \text{ нечет.} \\ k - \text{ нечет.}, n - \text{ чет.} \end{cases} \end{cases} \\
 z &= \frac{2}{\sqrt{6}} dk,
 \end{aligned} \tag{2.1.б}$$

где k, m, n – условные номера слоев и рядов в каждом слое, принимающие значения $0, \pm 1, \pm 2$ (большие номера не рассматриваются)

Рассматриваемые элементарные ячейки расположены и ориентированы внутри топлива беспорядочно. Для анализа распределения связующего на поверхности горения необходимо ввести новую систему координат FCH, связанную с поверхностью топлива. Для дальнейшего анализа удобно считать основной систему XYZ, в которой известны положения центров шаров. Поверхность горения будет произвольно ориентирована в данной системе и одновременно является секущей плоскостью ячейки. Взаимная ориентация основной и поверхностной систем координат показана на рис. 2.3. На рисунке обозначены координаты произвольно выбранной точки 1. Система XYZ при помощи двух поворотов осей координат на углы α и β и одного параллельного переноса на расстояние S переводится в поверхностную FCH. Координаты центров шаров связаны с новыми координатами выражениями:

$$\begin{cases} f = y \cos \alpha - x \sin \alpha \\ c = z \cos \beta - l \sin \beta \\ h = z \sin \beta + l \cos \beta - S \end{cases}, \quad (2.2.)$$

где $l = y \sin \alpha + x \cos \alpha$.

В табл. 2.1 приведены оси симметрии элементарных ячеек, указаны их сферические координаты в системе XYZ, вероятности появления осей. Расчет вероятностей приводится ниже. Рассматриваемые оси описывают сто ориентаций ячеек (в каждой по 50) относительно плоскости горения.

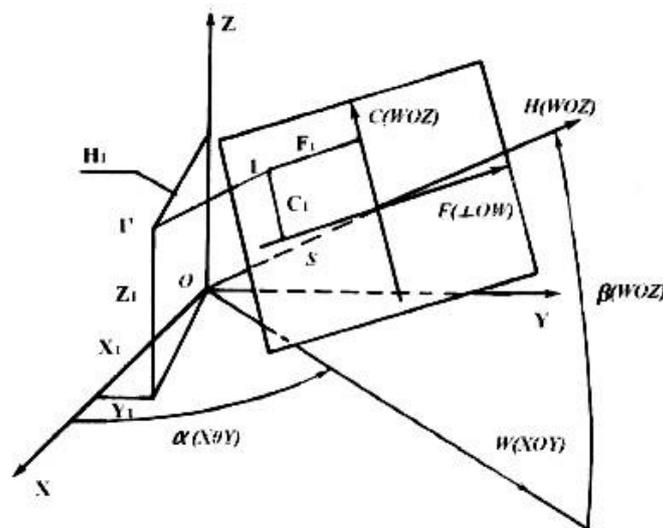


Рис. 2.3. Взаимное расположение основной XYZ и поверхностной FCH систем координат

При произвольной ориентации системы FCH в основной XYZ в секущей плоскости FC сечения зерен окислителя будут разбросаны хаотично (см. рис. 2.4а). Согласно стереологическому принципу [44, 216], при беспорядочном распределении частиц по объему суммарная площадь плоских сечений всех частиц постоянна на любых равных площадках в произвольно секущей топливо плоскости, а поверхностная доля площади окислителя равна его объемной доле во всем топливе. В центре рисунка приведена звездочка горючего, принадлежащая центральной частице окислителя.

Если координатная ось ОН совпадает с одной из осей симметрии ячейки, то в расположении сечений частиц будет наблюдаться ближний порядок. Это видно по рис. 2.4б, где ось ОН совпадает с осью симметрии N3 упаковки ABC согласно табл. 2.1.

В выбранной элементарной ячейке центральный шар окружен 12 соседями, центры которых находятся на сфере радиусом d . Каждая ячейка имеет 50 осей симметрии. Учитывая, что ось дважды пересекает сферу, в среднем на каждое пересечение приходится телесный угол $4\pi/100 = 0,126$ стер. Видимо, дальнейшее деление нецелесообразно, поэтому в настоящей работе принято ограничение совпадением расчетной оси ОН только с осями симметрии ячеек.

Таблица 2.1

Расчётные оси элементарных ячеек

N оси	Варианты упаковки	Координаты оси		Число повторений оси	Вероятность появления оси	Примечания
		α , град	β , град			
1	ABC	0	35.264	8	0.0549	Рис. 2.2а
	ABA	0	90	2		
2	ABC	45	0	6	0.0811	Рис. 2.2б
3	ABC	0	0	12	0.1875	Рис. 2.2в
	ABA	30	0	6		
4	ABA	60	0	6	0.3125	Рис. 2.2г
	ABC	0	54.736	24		
5	ABA	60	19.471	6	0.0329	аналог оси 1
6	ABA	0	35.264	6	0.0811	аналог оси 2
7	ABA	60	54.736	6	0.0625	аналог оси 3
8	ABA	0	70.529	6	0.0625	аналог оси 4
9	ABA	43.90	28.126	12	0.1250	аналог оси 4

В модели Кинга [247] выгорание топлива рассматривалось только вдоль оси № 2

Рассчитываются вероятности появления осей. Разбиваются телесные углы между соседними осями поровну. За вероятность оси симметрии принимается отношение телесного угла, внутри которого расположена рассматриваемая ось, к полному телесному углу, умноженное на число повторений оси. На рис. 2.5 показано условное пересечение осями симметрии элементарных сфер радиусом d , в точках пересечения линий находятся центры шаров окислителя. Эти центры делят сферу на элементарные площадки, расположены в вершинах сферического квадрата или правильного сферического треугольника. Цифры соответствуют номеру оси симметрии. Всего будет 6 квадратов и 8 треугольников, т. е. полный телесный угол будет равен

$$4\pi = 6\Omega_{\square} + 8\Omega_{\Delta},$$

где Ω_{\square} и Ω_{Δ} – телесные углы, ограниченные квадратом и треугольником.

Площадь сферического треугольника [79]:

$$S_{\Delta} = d^2\delta = d^2\Omega_{\Delta}, \quad \delta = A + B + C - \pi,$$

где δ – сферический избыток,

A, B, C – углы сферического треугольника.

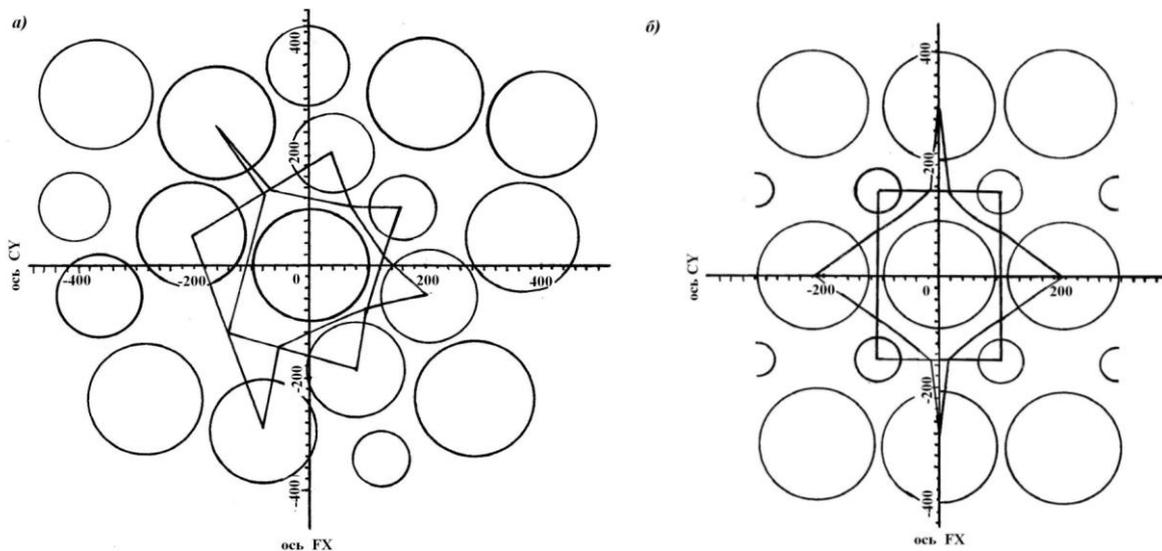


Рис. 2.4. Сечения топлива поверхностью:

а) произвольно ориентированной плоскостью;

б) плоскостью, перпендикулярной оси симметрии № 3

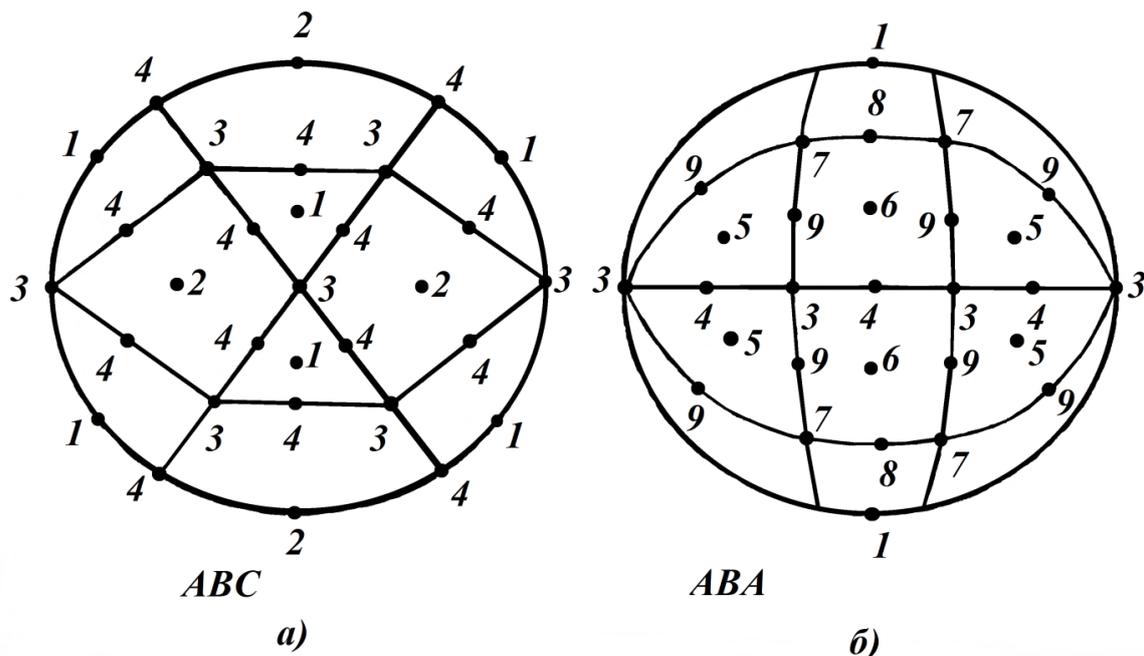


Рис. 2.5. Пересечение осями симметрии элементарной сферы

Так как треугольник правильный, то $A = B = C$, а его стороны $a = b = c = \pi/3$. Углы треугольника находятся из теоремы косинусов для сторон

$$\cos A = \frac{\cos a - \cos^2 a}{\sin^2 a} = \frac{1}{3}.$$

Совместное решение уравнений дает

$$\Omega_{\Delta} = \delta = 3A - \pi = 0,55 \text{ стер.}$$

$$\Omega_{\square} = \frac{S_{\square}}{d^2} = \frac{2}{3}\pi - \frac{4}{3}\Omega_{\Delta} = 1,36 \text{ стер.}$$

$$\Omega_{\circ} = \frac{\Omega_{\Delta}}{6} + \frac{\Omega_{\square}}{8} = \frac{\pi}{12},$$

где Ω_{\circ} – промежуточный расчетный параметр.

На рис. 2.6 показано, как проходят оси симметрии через элементарные площадки на сфере. Проведены границы между принадлежащим осям площадям. Границы равноудалены от осей. Так как $EF = AC/2$, $AL = AC/4$ и $KE = DO/2 = DC/6$, то площади, «принадлежащие» к осям, будут равны

$$S_1 = \frac{S_{\Delta}}{4}, S_2 = \frac{S_{\square}}{4}$$

$$S_3 = \frac{2S_{\Delta}}{12} + \frac{2S_{\square}}{16} = d^2 \Omega_{\circ}$$

$$S_4 = \frac{S_{\Delta}}{6} + \frac{S_{\square}}{168} = d^2 \Omega_{\circ}.$$

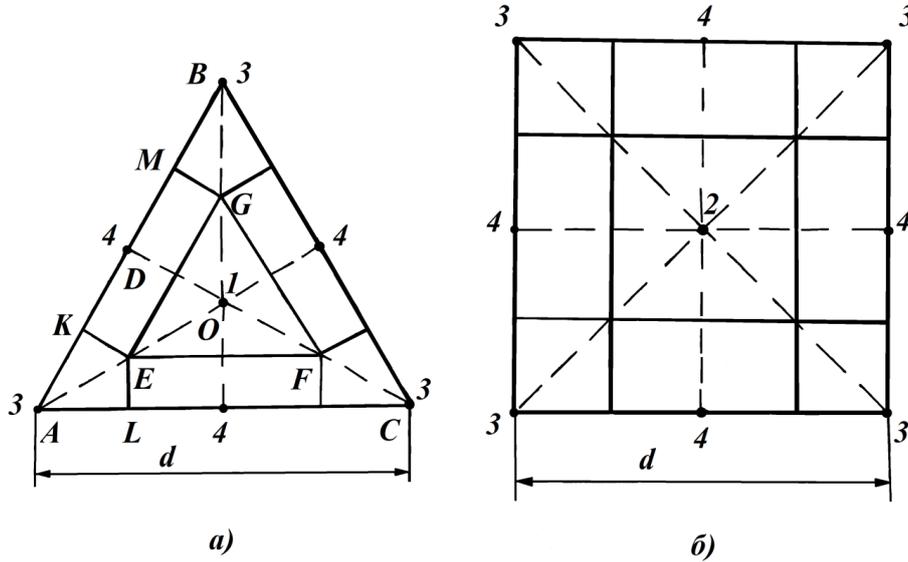


Рис. 2.6. Распределение площади сферы между осями симметрии

Рассчитываются принадлежащие к осям телесные углы с учетом их повторений, и получаются вероятности осей:

$$\Omega_1 = \frac{10 S_1}{d^2} = \frac{5}{2} \Omega_{\Delta} , \quad p_1 = \frac{15 \arccos\left(\frac{1}{3}\right)}{16\pi} - \frac{5}{16}$$

$$\Omega_2 = \frac{6 S_2}{d^2} = \frac{3}{2} \Omega_{\square} , \quad p_2 = \frac{3}{8} - \frac{3 \arccos\left(\frac{1}{3}\right)}{4\pi}$$

$$\Omega_3 = 18 \Omega_{\circ} = \frac{3}{2} \pi , \quad p_3 = \frac{3}{16}$$

$$\Omega_4 = 30 \Omega_{\circ} = \frac{5}{2} \pi , \quad p_4 = \frac{5}{16}$$

$$\Omega_5 = \frac{6 S_1}{d^2} = \frac{3}{2} \Omega_{\Delta} , \quad p_5 = \frac{9 \arccos\left(\frac{1}{3}\right)}{16\pi} - \frac{3}{16}$$

$$\Omega_6 = \frac{6 S_2}{d^2} = \frac{3}{2} \Omega_{\square} , \quad p_6 = p_2$$

$$\Omega_7 = 6 \Omega_0 = \frac{\pi}{2} , \quad p_7 = \frac{1}{16}$$

$$\Omega_8 = 6 \Omega_0 = \frac{\pi}{2} , \quad p_8 = p_7$$

$$\Omega_9 = 12 \Omega_0 = \pi , \quad p_9 = 2p_7 = 1/8$$

$$\sum_{i=1}^9 \Omega_i = 8 \pi , \quad \sum_{i=1}^9 p_i = 1$$

При выводе учтено, что выбраны две ячейки, произведена нормировка вероятностей. Численные значения вероятностей сведены в табл. 2.1.

2.2. Объемное распределение компонентов смесового топлива

Для полного распределения связующего между соседними частицами окислителя проводятся граничные поверхности. В зависимости от способа разделения [155, 202] и относительного размера соседних частиц это могут быть сферические поверхности или поверхности гиперболоидов вращения.

В случае частиц окислителя одного размера (монодисперсный состав топлива) граничные поверхности вырождаются в плоскости, которые проходят между частицами [203]. На рис. 2.7в,г приведены анизотропные объемные распределения связующего, ограниченного граничными плоскостями, вокруг сферической частицы окислителя для монодисперсного состава (частица окислителя изображена пунктирной линией)

Общий вид уравнений граничащих поверхностей имеет вид [203]:

$$A * x + B * y + C * z = d, \quad (2.3)$$

где d – расстояние между центрами соседних частиц окислителя.

В табл. 2.2 приведены значения коэффициентов A , B , C уравнений граней многогранников топлива в системе XYZ .

Из рис. 2.7в,г видно, что элементарная ячейка топлива, принадлежащая частице окислителя, имеет вид 12-гранника. В кубической

гранецентрированной упаковке АВС каждая грань является ромбом со стороной $l = d\sqrt{6}/4 = 0,6124 * d$ и диагоналями d и $d/\sqrt{2}$. Площадь каждой грани $S_1 = d^2/\sqrt{8} = 0,3535 * d^2$. В случае гексагональной упаковки гранями многогранника являются 6 ромбов и 6 равнобоочных трапеций с основаниями $d/\sqrt{6}$ и $2d\sqrt{6}$, высотой $d/\sqrt{3}$. Площадь трапеции также равна S_1 . Общая площадь всех граней многогранника

$$S_{\text{топ}} = 12 * S_1 = \sqrt{18} * d^2 = 4,243 * d^2.$$

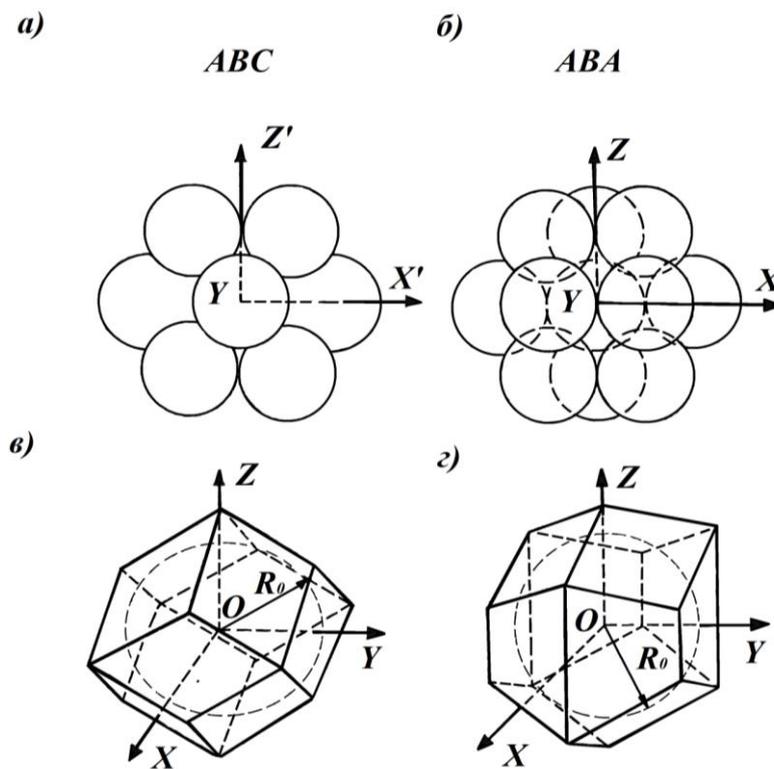


Рис. 2.7. Объемное распределение связующего около сферической частицы окислителя:

a, б) элементарные ячейки топлива; *в, г)* многогранник связующего; *a, в)* кубическая гранецентрированная; *б, г)* гексагональная упаковка

При проведении плоскостей через ребра граней и центр окислителя получаются 12 призм с высотой $d/2$ и одинаковым объемом $V_1 = S_1 * d/6$.

Общий объем элементарного топливного многогранника

$$V_{\text{топ}} = 12 * V_1 = \frac{d^3}{\sqrt{2}} = 0,7071 * d^3.$$

Объем частицы окислителя $V_{ок} = \pi * D^3/6$, где D – диаметр частицы.

Следовательно, отношение объема окислителя к общему объему элементарной ячейки топлива $V_{ок}/V_{топ} = 0,7405$, т. е. равно объемной доле окислителя во всем топливе, что соответствует стереологическому принципу.

Таблица 2.2

Коэффициенты уравнений (2.3) граней топлива

Упаковка	ABC			ABA		
	А	В	С	А	В	С
1	1	-1	1,414	-1,155	0	2,309
2	1	1	1,414	0,577	-1	2,309
3	-1	1	1,414	0,577	1	2,309
4	-1	-1	1,414	-1,732	-1	0
5	2	0	0	0	-2	0
6	0	2	0	1,732	-1	0
7	-2	0	0	1,732	1	0
8	0	-2	0	0	2	0
9	1	-1	-1,414	-1,732	1	0
10	1	1	-1,414	-1,155	0	-2,309
11	-1	1	-1,414	0,577	-1	-2,309
12	-1	-1	-1,414	0,577	1	-2,309

Поверхность топлива, которая совпадает с плоскостью FOC (см. рис. 2.3, $h = 0$), пересекает грани элементарного многогранника по прямой линии, как линия пересечения двух плоскостей.

Уравнение секущей плоскости имеет вид:

$$x * \cos \beta * \cos \alpha + y * \cos \beta * \sin \alpha + z * \sin \beta = S. \quad (2.4)$$

Конкретный вид уравнений для каждой оси симметрии ячеек и их сферические координаты сведены в табл. 2.3.

Совместно уравнения (2.3) и (2.4) задают прямую линию пересечения секущей плоскостью элементарного многогранника топлива. С учетом уравнений (2.2) находятся уравнения границ топлива в декартовой и полярной координатах на поверхности топлива:

$$K * f + L * c = M, \quad \rho = M / (K * \cos \varphi + L * \sin \varphi),$$

где постоянные коэффициенты равны:

$$\begin{cases} K = A * \sin\alpha - B * \cos\alpha, \\ L = A * \sin\beta * \cos\alpha + B * \sin\beta * \sin\alpha - C * \cos\beta, \\ M = (A * \cos\beta * \cos\alpha + B * \cos\beta * \sin\alpha - C * \sin\beta) * S - d. \end{cases} \quad (2.5)$$

Значения коэффициентов для каждой оси даны в табл. 2.4.

Таблица 2.3

Уравнения секущих плоскостей (2.4)

Номер оси	Упаковка	Координаты осей		Уравнение
		α	β	
1	АВА	0	90	$z = S$
2	АВС	0	90	$z = S$
3	АВС	0	0	$x = S$
4	АВА	0	0	$x = S$
5	АВА	60	19,47	$1,414x + 2,449y + z = 3S$
6	АВА	0	35,26	$1,414x + z = 1,732S$
7	АВА	60	54,74	$x + 1,732y + 2,828z = 3,464S$
8	АВА	0	70,53	$x + 2,828z = 3S$
9	АВА	43,90	28,13	$1,348x + 1,297y + z = 2,121S$

Таблица 2.4

Коэффициенты уравнений (2.5) границ топлива

Ось	K	L	M
1,2	B	-A	$d - C * S$
3,4	B	C	$d - A * S$
5	$3,0(1,732 * A - B)$	$A + 1,732 * B - 5,657 * C$	$2(1,414 * A + 2,449 * B + C) * S - 6d$
6	$1,732 * B$	$1,414 * C - A$	$1,732 * d - (1,414 * A + C) * S$
7	$1,732(1,732 * A - B)$	$1,414(A + 1,732 * B - 1,414 * C)$	$(A + 1,732 * B + 2,828 * C) * S - 3,464 * d$
8	$3 * B$	$C - 2,828 * A$	$3 * d - (A + 2,828 * C) * S$
9	$2,121(A - 1,039 * B)$	$1,039 * A + B - 2,698 * C$	$1,442(1,348 * A + 1,297B + C * S - 3,059 * d)$

2.3. Локальное анизотропное распределение связующего по поверхности топлива

Практически представляет интерес такое положение секущей плоскости, чтобы ее расстояние от центра ячейки не превышало радиуса частиц $|S| < \frac{D_0}{2}$. Тогда центральная частица будет пересекаться

плоскостью, и ее сечение всегда находится в начале координат FC. Радиус этого сечения $R_0 = \sqrt{\frac{D_0^2}{4} - S^2}$. Сейчас достаточно определить принадлежащее центральному сечению связующее, а связующее к другим сечениям не рассчитывать, так как они автоматически нами учтены при расчете вероятности появления осей.

Для распределения связующего в плоскости горения между сечениями окислителя делаются два следующих предположения.

Первое распределение

Площадь горючего вдоль какого-нибудь направления около частицы окислителя пропорциональна площади сечения этой частицы.

Если из произвольной точки В на границе раздела связующего АВ (см. рис. 2.8) провести лучи в центры сечений ближайших частиц окислителя О и Р, то, согласно сделанному предположению, вдоль этих лучей получаются отношения площадей

$$\frac{\pi \cdot (OB)^2 - \pi \cdot (OM)^2}{\pi \cdot (PB)^2 - \pi \cdot (PN)^2} = \frac{\pi \cdot (OM)^2}{\pi \cdot (PN)^2} \text{ или } (PB) = \rho * \frac{R_1}{R_0},$$

где $\rho = (OB)$ – полярный радиус точки В на границе горючего, R_1 и R_0 – радиусы сечений частиц окислителя.

С другой стороны, из треугольников ОВР по теореме косинусов

$$(PB)^2 = (OB)^2 + (OP)^2 - 2(OB)(OP)\text{Cos}\varphi,$$

где φ – полярный угол точки В.

Совместное решение уравнений дает выражение для полярного радиуса

$$\rho = \rho_0 (\text{Cos } \varphi - \sqrt{R^0 - \text{Sin}^2 \varphi}), \tag{2.6}$$

где $\rho_0 = OO_1 = \frac{(OP)/S_{OK0}}{S_{OK0} - S_{OK1}} = (OP)/(1 - R^0)$

$$R^0 = \frac{S_{OK1}}{S_{OK0}} = \left(\frac{R_1}{R_0}\right)^2, \rho = |(OH) - (BH)|$$

Полученная зависимость представляет собой уравнение окружности [79] в полярных координатах радиусом $R = \rho_0 \sqrt{R^0}$ с центром в точке $O_1(\rho_0, 0)$ на полярной оси OFX.

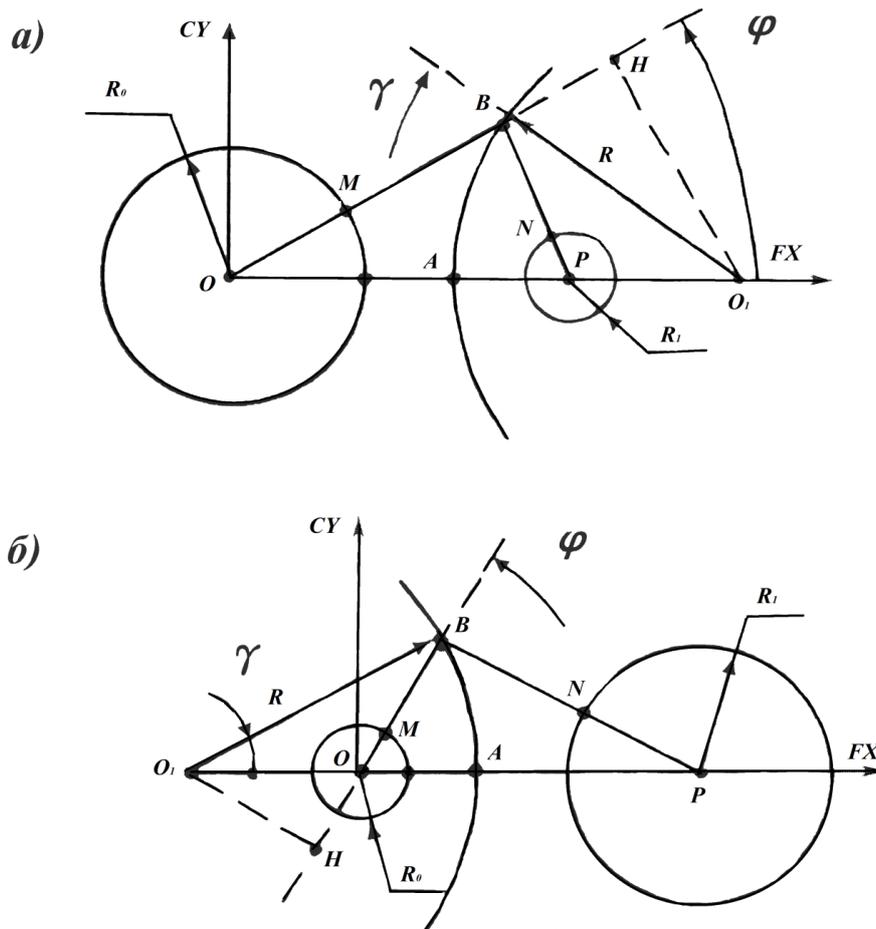


Рис. 2.8. Определение границы связующего на поверхности горения
 АВ – граница проведена по предположению 1;
 – дуга окружности радиуса R с центром в точке O_1

Второе распределение

Граница раздела горючего между соседними частицами окислителя равноудалена от сечения этих частиц.

Это предположение для произвольной точки В границы (рис. 2.9) запишется следующим образом:

$$MB = BN \text{ или } (OB) - (OM) = (PB) - (PN).$$

Применяя опять теорему косинусов, находим полярный радиус границы связывающего

$$\rho = \frac{c^2 - a^2}{c \cdot \cos \varphi - a}, \quad (2.7)$$

где $c = \frac{OP}{2}$, $a = \frac{R_0 - R_1}{2}$ – параметры гиперболы.

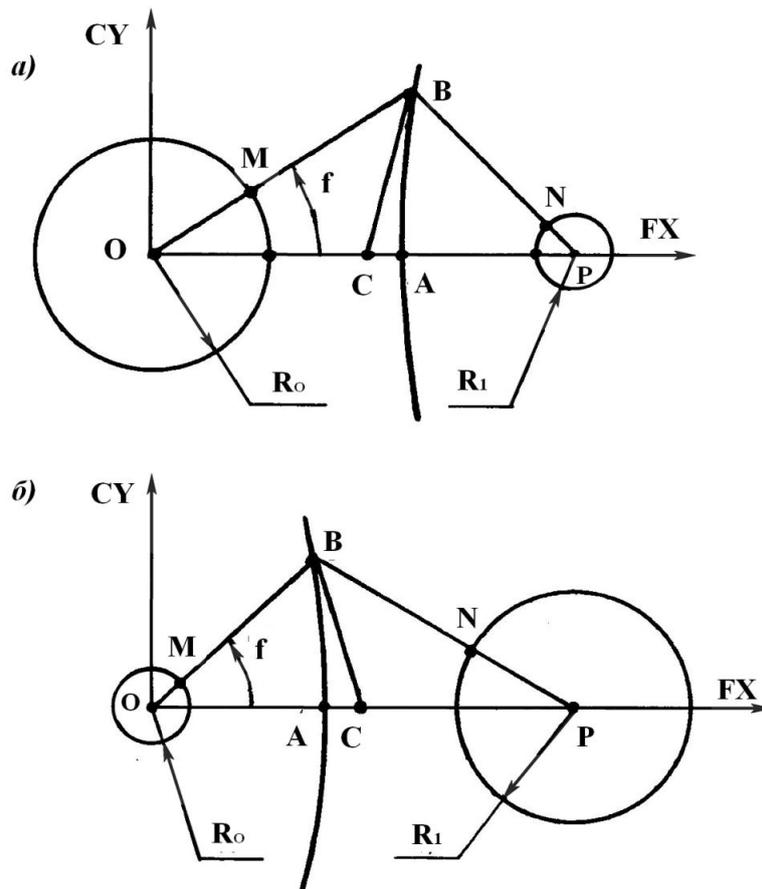


Рис. 2.9. Определение границы связующего на поверхности горения
 АВ – граница проведена по предположению 2;
 – часть гиперболы с центром в точке С

Полученная зависимость – это уравнения гиперболы [64] в полярных координатах. Действительная ось симметрии совпадает с прямой, проходящей через центры сечений окислителя. Центр гиперболы находится посередине между этими сечениями в точке $C(c, 0)$, реализуется ветвь, наклоненная в сторону малого сечения частицы. Само предположение о рассматриваемом распределении связующего является определением гиперболы.

Оба выдвинутых распределения имеют определённый физический смысл. Первое показывает, что на единицу площади окислителя в любом сечении приходится одинаковое количество связующего. Учитывая стереологический принцип, отношение связывающего и окислителя около каждой частицы оставляем равным их первоначальному объёмному соотношению. Второе распределение вытекает из требования минимального времени диффузии паров связующего к ближайшей окислительной струе в газовой фазе при выгорании топлива. Или, в результате диффузии окислителя от соседних частиц, над

граничными точками будет наблюдаться наименьшая концентрация паров окислителя.

После проведения границ со всеми соседями по первому или второму предположению, около кругового сечения окислителя получается «звездочка» связующего, принадлежащего к данному окислителю. На рис. 2.10 приведен фрагмент поверхности сечения. Заштрихованное связующее принадлежит центральному сечению O , связующее в окрестности точки 1 принадлежит окислителю, сечение которого A . Проведены прямые L из центров сечений частиц в точки пересечения трех граничных линий связующего. Сектор окислителя, заключенный между линиями типа L , рассматривается как доля соседней частицы, взаимодействующая через поверхность горения с центральной.

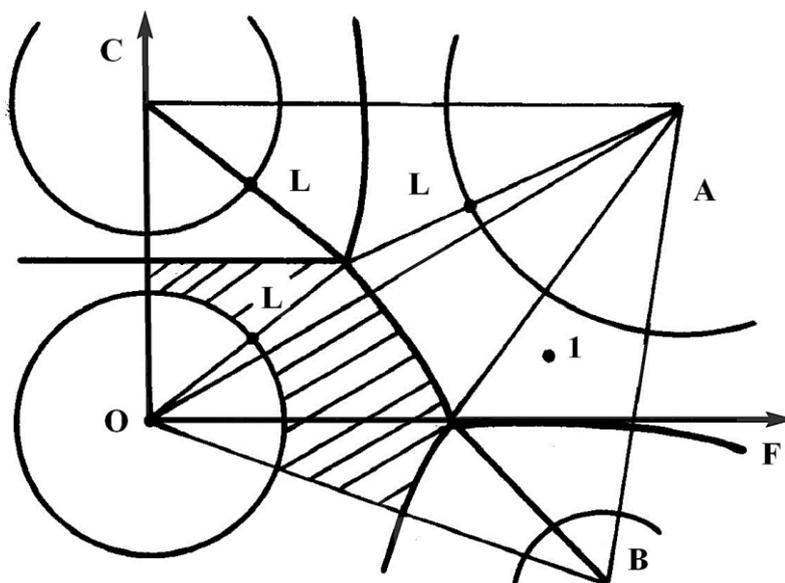


Рис. 2.10. Фрагмент поверхности сечения топлива

Если провести несколько секущих поверхностей с определённым шагом, а затем построить плавные поверхности M через граничные линии L в каждом сечении, то объем окислителя, заключенный между поверхностями M , рассматривается как доля зерен окислителя, взаимодействующая с центральным зерном через конденсированную фазу.

Следовательно, предлагаемый способ локального распределения связующего позволяет рассматривать взаимодействие соседних частиц окислителя как в конденсированной фазе, так и по поверхности горения. Взаимодействие соседей учитывается также и в газовой фазе при расчёте структуры пламён.

На рис. 2.11 приведены расчётные локальные анизотропные распределения связующего для обоих предположений. Показано распределение для расчётной оси № 9 с координатами $\alpha = 19,1^\circ$ и $\beta = 28,1^\circ$ для ячейки АВА, соответствующей гексагональной плотнейшей упаковке. Приведено сечение с условным номером $j = 1$, которое расположено на расстоянии $s = -0,433 * D_0$ от центра шара, вероятность данного распределения $psi = 0,010$. Условный диаметр частиц окислителя принят $D_0 = 1,0$, их объемная доля $v_0 = 0,60$. В данном сечении симметрия в расположении зерен отсутствует. Приведено также изменение поверхностной доли окислителя sok и отношения долей окислителя и связующего sok/scb в данной плоскости сечения от угла ϕ (AFI), отсчитываемого от оси CY .

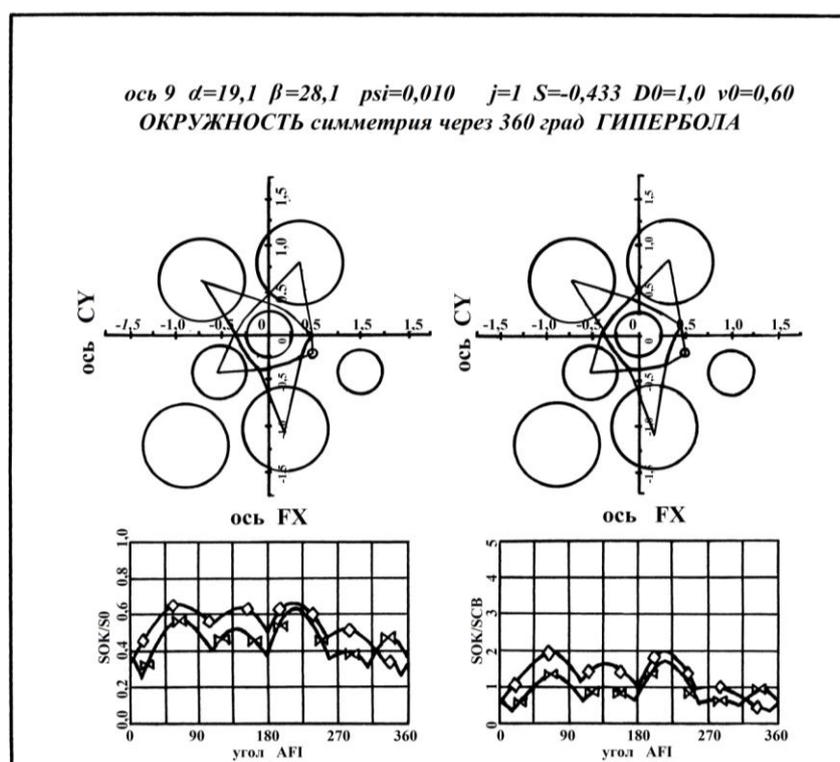


Рис. 2.11. Локальное анизотропное распределение связующего около центрального зерна окислителя

На рис. 2.12 приведено симметричное распределение компонентов топлива около оси № 3, координаты которой $\alpha = 0,0^\circ$ и $\beta = 0,0^\circ$. Вероятность данного сечения $psi = 0,014$, условный номер $j = 1$. Оно расположено на расстоянии $s = 0,072 * D_0$ от центра частицы, условный диаметр $D_0 = 1,0$, объемная доля $v_0 = 0,60$.

В табл. 2.5 показаны характерные «звездочки» горючего, реализующиеся при выгорании вдоль основных осей симметрии. Указаны

объёмные доли частиц, при которых наблюдается сечение, графически показаны доли взаимодействующих соседних частиц. Каждое распределение имеет два номера, первый из которых совпадает с номером оси, около которой сечение наблюдалось, второе – номер сечения вдоль оси.

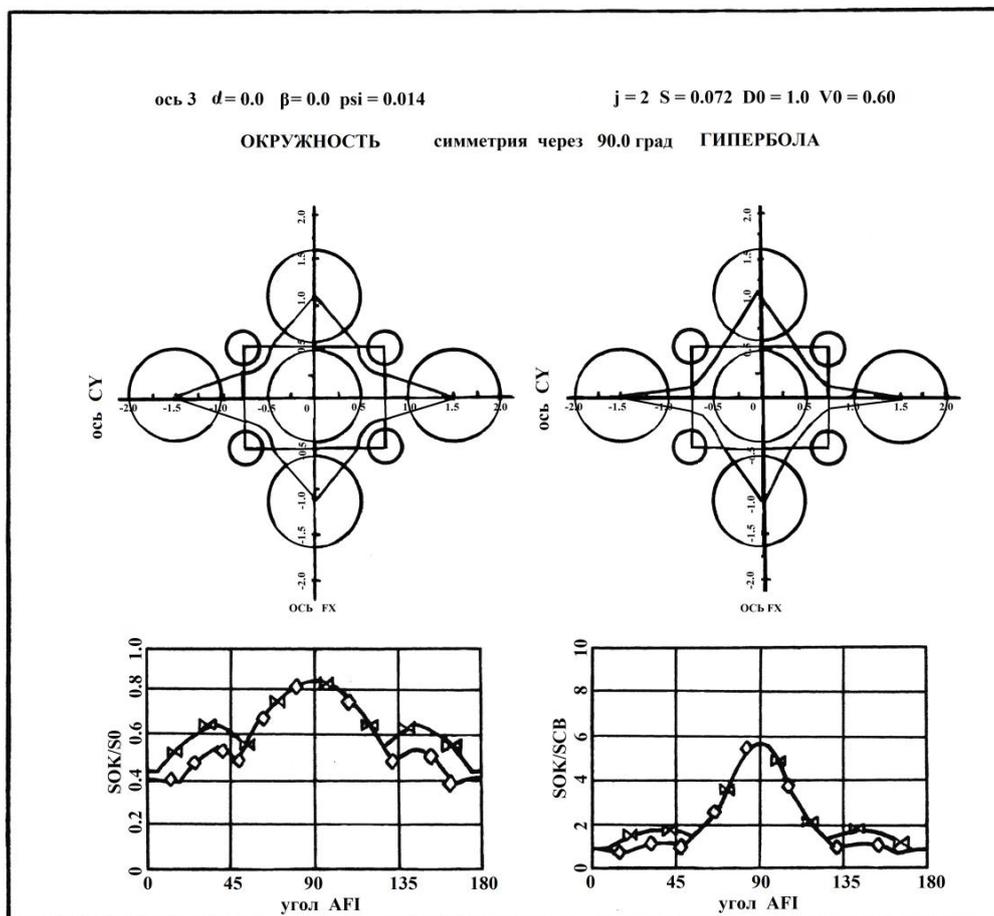


Рис. 2.12. Симметричное распределение связующего около частицы окислителя

Локальные расчётные соотношения окислитель/связующее, которые встречаются при выгорании ячеек параллельно осям симметрии, приведены на рис. 2.13÷2.16. Пунктирные линии соответствуют средним значениям данных зависимостей в топливе. Графики доказывают существенную неоднородность локальных соотношений реагентов топлива по поверхности горения (см. также рис. 2.11, 2.12).

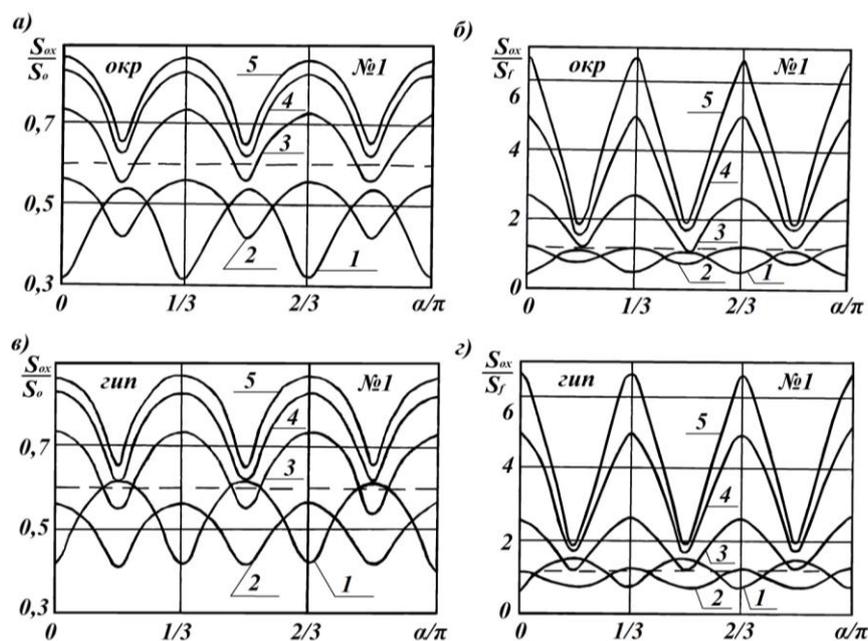


Рис. 2.13. Локальные соотношения реагентов топлива при выгорании параллельно оси № 1: 1 – $h/D_0 = 0,1$; 2 – $h/D_0 = 0,2$; 3 – $h/D_0 = 0,3$; 4 – $h/D_0 = 0,4$; 5 – $h/D_0 = 0,5$

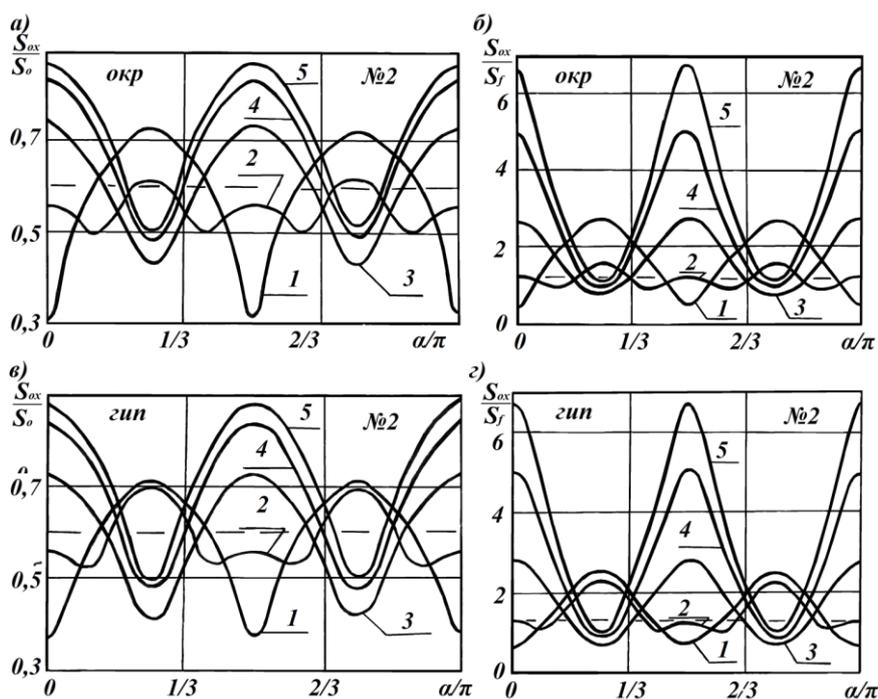


Рис. 2.14. Локальные соотношения реагентов топлива при выгорании параллельно оси № 2: 1 – $h/D_0 = 0,1$; 2 – $h/D_0 = 0,2$; 3 – $h/D_0 = 0,3$; 4 – $h/D_0 = 0,4$; 5 – $h/D_0 = 0,5$

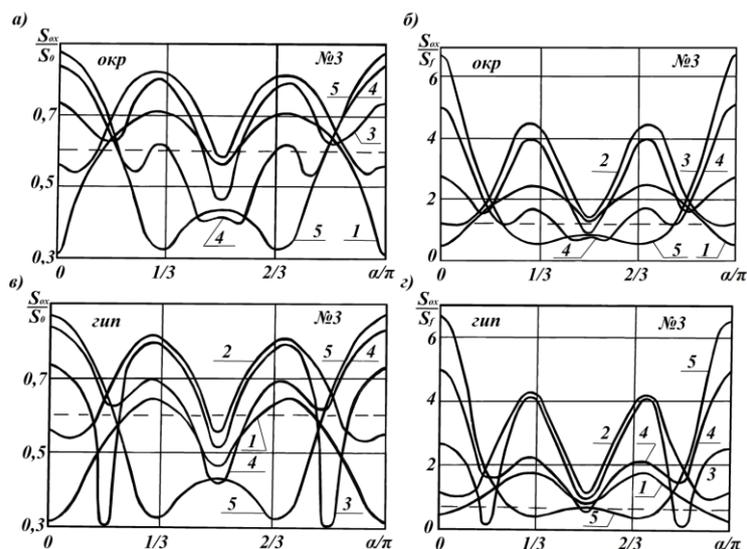


Рис. 2.15. Локальные соотношения реагентов топлива при выгорании параллельно оси № 3: 1 – $h/D_0 = 0,1$; 2 – $h/D_0 = 0,2$; 3 – $h/D_0 = 0,3$; 4 – $h/D_0 = 0,4$; 5 – $h/D_0 = 0,5$

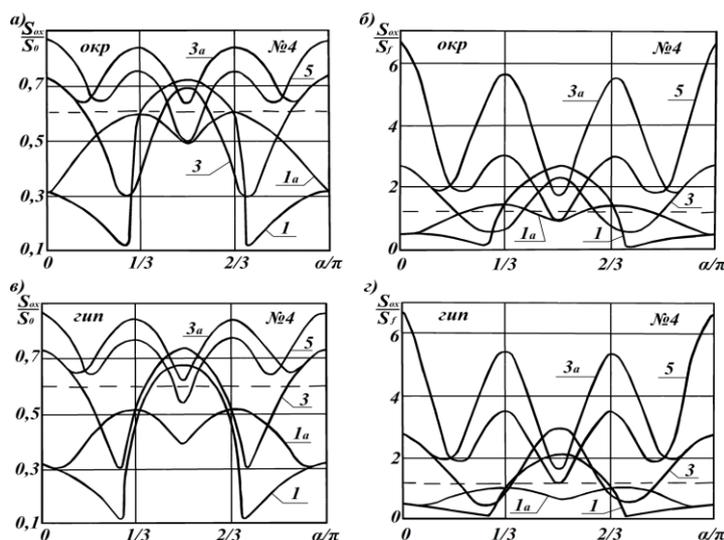


Рис. 2.16. Локальные соотношения реагентов топлива при выгорании параллельно оси № 4: 1 – $h/D_0 = 0,1$; 1а – $h/D_0 = 0,9$; 3 – $h/D_0 = 0,3$; 3а – $h/D_0 = 0,4$; 5 – $h/D_0 = 0,5$

Существенную неоднородность по времени дают расчёты средних в сечении отношений окислитель/горючее и окислитель/(горючее + окислитель) при выгорании элементарной ячейки вдоль главных осей симметрии. Данные расчёта приведены на рис. 2.17, цифрами на рисунке обозначены номера осей. Вид распределения связующего не сказывается принципиально на отношениях ингредиентов топлива.

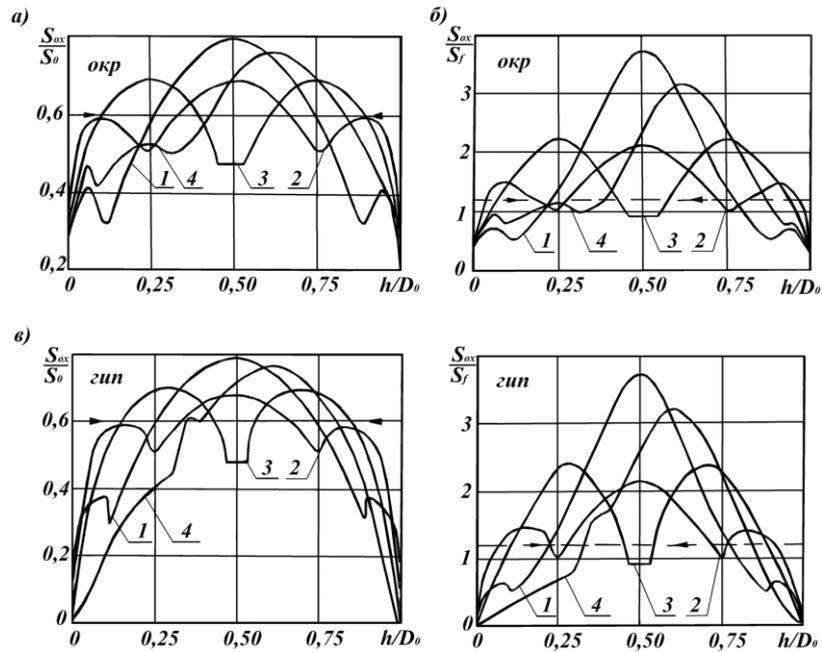
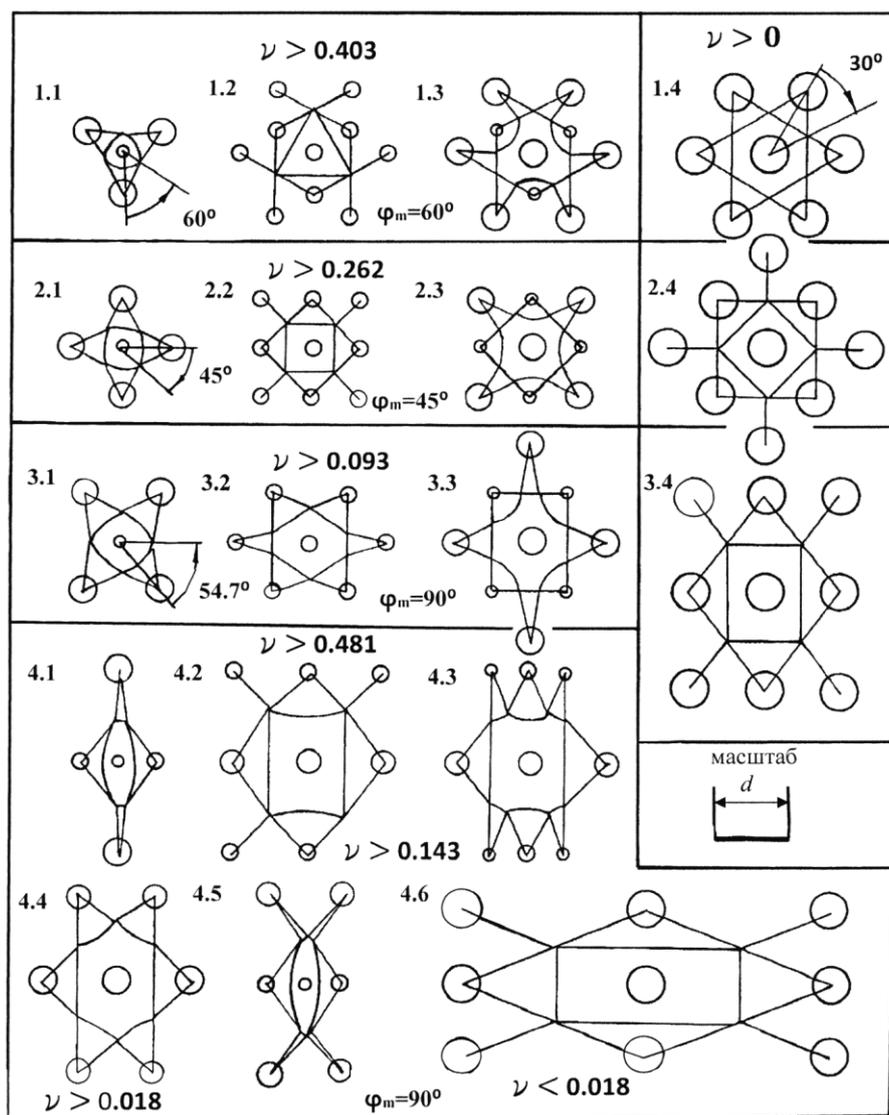


Рис. 2.17. Изменение средних соотношений площадей в сечениях при выгорании топлива

В зависимости от шага ΔS между секущими плоскостями и шага по углу $\Delta\varphi$, через который рассчитываются в каждом сечении соответствия окислитель/связующее, а также в зависимости от количества учитываемых осей и распределений горючего получается определённый набор локальных соотношений компонентов топлива и вероятность появления каждого соотношения. В результате этого можно построить итоговое сечения топлива, отводя каждому соотношению некоторый угол, пропорциональный его вероятности. Однозначно это сечение построить, видимо, невозможно, вид его будет зависеть от многих факторов, а частности от требования некоторой симметрии вида сечения, от толщины прогретого слоя, от целей, поставленных перед исследователем, и т. д.

На рис. 2.18 изображены два вида итогового сечения, полученных при $\Delta S = D_0/\sqrt{192} = 0,0719 * D_0$ и $\Delta\varphi = 5^\circ$. Расчёт велся по всем девяти осям симметрии элементарных ячеек с учётом обоих распределений связующего. Одно сечение построено при требовании плавного изменения границы связующего, другое – при плавном изменении контура окислителя.

Локальные распределения связующего около зерна окислителя



Подобные сечения можно построить для каждой оси или их произвольной комбинации с учётом нескольких осей для всех сечений, имеющих одинаковый радиус окислителя. Последнее позволяет проанализировать изменение параметров процесса горения при выгорании частицы окислителя.

Количество учитываемых локальных соотношений зависит от линейной скорости горения или от толщины прогретого слоя. Нет необходимости брать шаг ΔS меньше половины толщины прогретого слоя при использовании квазигомогенных моделей горения [114]. Если за основу брать гомогенные модели, то ΔS можно брать меньше и сравнивать с толщиной зоны химической реакции в конденсированной фазе. Аналогично нужно поступать и при выборе шага $\Delta\varphi$.

После определения целей и задач построения итогового сечения сам процесс получения этого сечения легко поддаётся расчёту на ЭВМ. Независимо от количества начальных соотношений при нахождении итогового результата при дальнейшем моделировании можно оперировать только итоговым сечением. Можно задать критерий поиска характерных локальных соотношений компонентов по этому сечению, определиться с количеством учитываемых соотношений. Причём на это количество нет никаких ограничений, оно может быть как больше, так и меньше начального количества. Удобно получить усредненный набор равновероятных локальных соотношений окислителя и связующего.

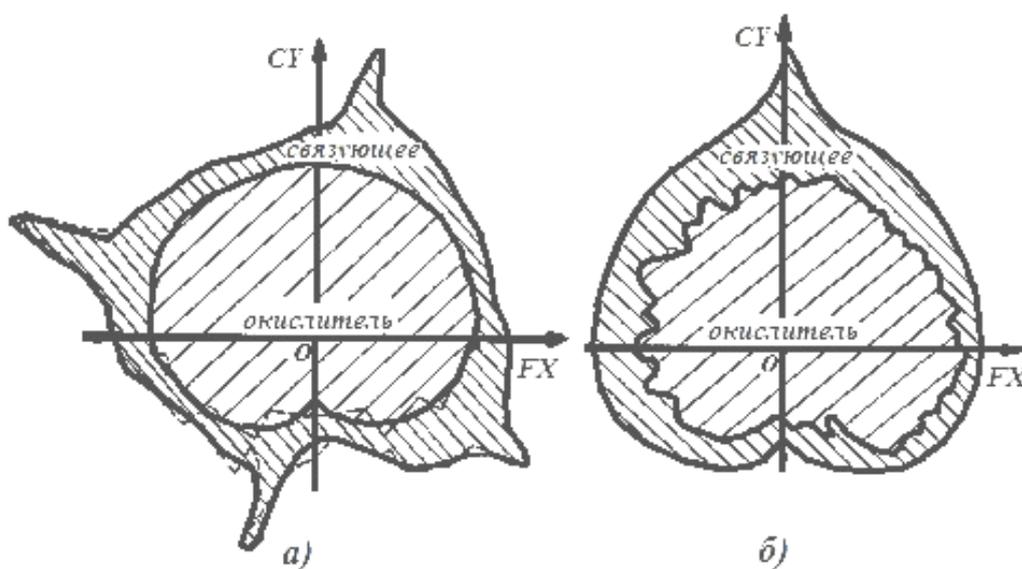


Рис. 2.18. Итоговые среднестатистические сечения смеси системы:

- а) плавное изменение контура окислителя;
- б) плавное изменение контура связующего

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЁН

Знания, не рожденные опытом, матерью всякой достоверности, бесплодны и полны ошибок.

Леонардо да Винчи

В тепловой теории различают два вида газовых пламён: кинетическое и диффузионное [85, 86]. В широком смысле диффузионное пламя определяется как реагирующая система, в которой горючее и окислитель первоначально находятся в неперемешанном состоянии. В узком смысле это квазистационарное изобарное пламя без предварительного перемешивания, в котором реакция протекает в узкой зоне, отождествляемой с поверхностью соприкосновения двух реагирующих сред.

Впервые задача о диффузионном горении была рассмотрена Бурке и Шуманном в 1928 г. [28] Компоненты пламени в смесевой системе пространственно разнесены на микроуровне. При газификации с поверхности горения они поступают в газовую фазу неперемешанными потоками, следовательно, в газовой фазе при горении смеси твердого топлива должно наблюдаться диффузионное пламя.

3.1. Решение задачи Бурке – Шуманна

При моделировании процесса горения смеси твердого ракетного топлива необходимо учитывать то, что в газовой фазе устанавливается диффузионное пламя между продуктами газификации окислителя и связующего. Для отыскания формы пламени обычно используется анализ Бурке – Шуманна, в котором рассматривается горение коаксиальных или плоских потоков реагентов [44, 101, 145, 228]. Принимается, что массовый поток в газе одинаков по радиусу, направлен по оси Z вдоль образующей и равен \dot{m} . Окислитель и горючее диффундируют по закону Фика, коэффициент диффузии постоянен и равен \mathcal{D} . На рис. 3.1а приведена схема горелки, состоящая из коаксиальных цилиндров диаметрами $2a$ и $2b$, по внутреннему цилиндру поступает горючее, по внешнему – окислитель.

При помощи этой горелки моделируется ситуация при горении СТТ в БДП модели [8] и в других моделях, созданных на ее основе [83]. Получающаяся форма диффузионного пламени показана на рис. 3.1б. Поток окисляющегося реагента образуется в результате

разложения твердого окислителя, а поток горючего – при терморазложении связующего. При недостатке окислителя пламя будет замыкаться над частицей, а при его избытке располагаться над ГСВ.

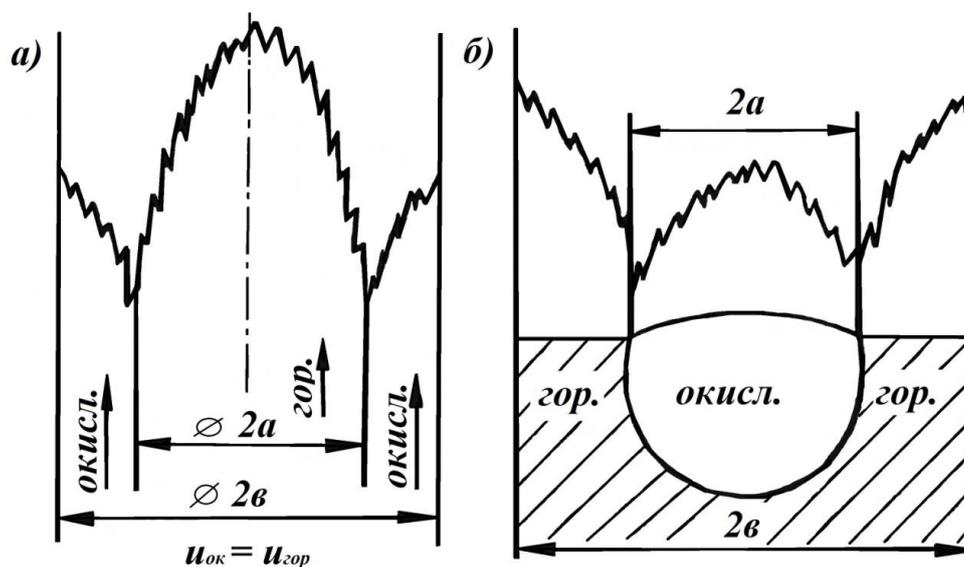


Рис. 3.1. Моделирование диффузионного пламени:
 а) газовая коаксиальная горелка; б) диффузионное пламя топлива

Для нахождения формы пламени решается уравнение диффузии в цилиндрических координатах для газовой фазы:

$$\dot{m} \frac{\partial \alpha_i}{\partial z} = \rho D \nabla^2 \alpha_i - \omega_i \quad (3.1)$$

$$i = 1, 2; z \geq 0; b \geq r \geq 0,$$

где \dot{m} – массовая скорость горения;

α – концентрация реагентов диффузионного пламени:

$i = 1$ – окислителя, поступающего по «внутреннему цилиндру»,

$i = 2$ – горючего, поступающего по «внешнему цилиндру»;

ρ – плотность поступающих газов, постоянная для всех газов величина;

ω – скорость потребления реагентов в ходе химической реакции.

В настоящее время известно два вида решения поставленной задачи: для «длинных» пламён – решение в модификации Ф. А. Вильямса и Я. Б. Зельдовича [28, 101] – и для «коротких» пламён – решение с уточнениями Л. К. Гусаченко [43, 45, 114].

В случае «длинных» пламён граничные условия задачи задаются следующим образом:

$$r = 0, r = b: \frac{\partial \alpha_i}{\partial r} = 0,$$

$$z = 0: \dot{m} \alpha_{1,2} = \begin{cases} \dot{m}, 0 \text{ при } 0 \leq r \leq a \\ 0, \dot{m} \text{ при } a \leq r \leq b \end{cases} \quad (3.2)$$

Для нахождения решения поставленной задачи (3.1, 3.2) вводятся безразмерные параметры

$$c = \frac{a}{b}; \eta = \frac{z}{b}; \xi = \frac{r}{b}; \psi = \frac{\rho D}{\dot{m} b} = \frac{D}{ub}; \beta = \alpha_1 - \nu \alpha_2, \quad (3.3)$$

где u – линейная скорость течения газов,

ν – стехиометрическое массовое отношение $(\text{г/о})_{\text{стех}}$ горючего и окислителя.

Решение для случая «длинных» пламён (или $\psi \ll 1$) имеет вид [28]:

$$\beta = (1 + \nu)c^2 - \nu + 2c(1 + \nu) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\mathcal{T}_1(\varphi_k c) * \mathcal{T}_0(\varphi_k \xi)}{\varphi_k \mathcal{T}_0^2(\varphi_k)} \exp(-\eta \psi \varphi_k^2), \quad (3.4)$$

где \mathcal{T}_1 и \mathcal{T}_0 – функции Бесселя первого рода первого и нулевого порядков;

φ_k – корни функции Бесселя первого рода первого порядка.

$$\mathcal{T}_1(\varphi_k) = 0; \varphi_0 = 0, \varphi_k > \varphi_{k-1}, k = 1, 2, 3, \dots$$

Для «коротких» пламён параметр $\psi > 1$. В операторе Лапласа уравнения (3.1) учитываются вторые производные концентрации по высоте и изменяются граничные условия (в безразмерном виде) [114]:

$$\xi = 0, \xi = 1: \frac{\partial \beta}{\partial \xi} = 0, \quad (3.5)$$

$$\eta = 0: \beta - \psi \frac{\partial \beta}{\partial \eta} = \begin{cases} 1, 0 \leq \xi \leq c \\ -\nu, c \leq \xi \leq 1 \end{cases} \quad (3.6)$$

Уравнение (3.1) в цилиндрической системе координат с учетом параметров (3.3) имеет вид:

$$\frac{1}{\psi} \frac{\partial \beta}{\partial \eta} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \beta}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial^2 \beta}{\partial \eta^2}. \quad (3.7)$$

Для стационарного фронта волны, связанного с поверхностью топлива, искомое решение можно разделить на два сомножителя:

$$\beta(\xi, \eta) = \gamma(\xi)\delta(\eta). \quad (3.8)$$

Подстановка данного представления в уравнение (3.7) приводит к разделению переменных и распаду уравнения на два независимых уравнения:

$$\frac{d^2\delta}{d\eta^2} - \frac{1}{\psi} \frac{d\delta}{d\eta} = \lambda^2\delta, \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \beta}{\partial \xi} \right) + \lambda^2 \gamma(\xi) = 0, \quad (3.10)$$

где λ – некоторая положительная постоянная.

Находим решение дифференциального уравнения (3.9) в виде

$$\delta(\eta) = C \exp(\mp k\eta),$$

получаем характеристическое уравнение $k^2 - \frac{1}{\psi}k - \lambda^2 = 0$.

Откуда определяются $k_{1,2} = \frac{1}{2\psi} \left(1 \mp \sqrt{1 + (2\lambda\psi)^2} \right)$.

Получаем решение:

$$\delta(\eta) = A_1 \exp \left[\frac{\eta}{2\psi} \left(1 + \sqrt{1 + (2\lambda\psi)^2} \right) \right] + \\ A_2 \exp \left[- \frac{\eta}{2\psi} \left(\sqrt{1 + (2\lambda\psi)^2} - 1 \right) \right].$$

Так как решение должно быть ограниченным по величине, значит, следует принять $A_1 = 0$, т. е. решение уравнения (3.9) имеет вид:

$$\delta(\eta) = A_2 \exp \left[- \frac{\eta}{2\psi} \left(\sqrt{1 + (2\lambda\psi)^2} - 1 \right) \right]. \quad (3.11)$$

Решение уравнения (3.10) известно [22, 223]: $\gamma(\xi) = A_3 \mathcal{J}_0(\lambda\xi)$.

Оно должно удовлетворять граничным условиям (3.5):

$$\frac{d\gamma}{d\xi} = A_3 \lambda \frac{d\mathcal{J}_0}{d(\lambda\xi)} = 0, \text{ так как } \frac{d\mathcal{J}_0}{d(\lambda\xi)} = -\mathcal{J}_1(\lambda\xi) = 0, \text{ то } \lambda\xi = \varphi_k,$$

φ_k – корни функции Бесселя первого рода первого порядка.

При $\xi = 1 \rightarrow \lambda = \varphi_k$. Искомая функция (3.8) принимает значение:

$$\beta(\xi, \eta) = A \mathcal{T}_0(\varphi_k \xi) \exp \left[-\frac{\eta}{2\psi} \left(\sqrt{1 + (2\varphi_k \psi)^2} - 1 \right) \right].$$

Каждому корню φ_k соответствует своя функция β .

Решение будет представлять суперпозицию различных β :

$$\beta(\xi, \eta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) \exp \left[-\frac{\eta}{2\psi} \left(\sqrt{1 + (2\varphi_n \psi)^2} - 1 \right) \right]. \quad (3.12)$$

Из граничных условий (3.6) определяем:

$$\begin{aligned} & \left(\beta - \psi \frac{\partial \beta}{\partial \eta} \right) \Big|_{\eta=0} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ A_n \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) + \frac{1}{2} A_n \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) \left[\sqrt{1 + (2\varphi_n \psi)^2} - 1 \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) \left(1 + \sqrt{1 + (2\varphi_n \psi)^2} \right) = F(\xi). \end{aligned}$$

Для нахождения постоянных дифференцирования A_n находим интеграл:

$$\begin{aligned} & \int_0^1 F(\xi) \xi \mathcal{T}_0(\varphi_i \xi) d\xi = \\ & \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \left(1 + \sqrt{1 + (2\varphi_n \psi)^2} \right) \int_0^1 \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) \xi \mathcal{T}_0(\varphi_i \xi) d\xi. \end{aligned}$$

Функции под интегралом ортогональны на интервале (0,1), поэтому все члены суммы равны нулю, кроме $i = n$. Получаем выражение:

$$2 \int_0^1 F(\xi) \xi \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) d\xi = A_n \left(1 + \sqrt{1 + (2\varphi_n \psi)^2} \right) \frac{1}{2} \mathcal{T}_0^2(\varphi_n).$$

Откуда определяем коэффициенты в разложении (3.12)

$$A_n = \frac{2 \int_0^1 F(\xi) \xi \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) d\xi}{\frac{1}{2} \mathcal{T}_0^2(\varphi_n) \left(1 + \sqrt{1 + (2\varphi_n \psi)^2} \right)}. \text{ Уточняем эти коэффициенты.}$$

$$\text{Согласно условию (3.6) } F(\xi) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \xi \leq c \\ -v, & c \leq \xi \leq 1 \end{cases}$$

При $n = 0$ $\mathcal{T}_0(0) = 1$ $\varphi_0 = 0$ находим A_0 :

$$\begin{aligned}
A_0 &= 2 \int_0^1 F(\xi) \xi \mathcal{T}_0(\varphi_0 \xi) d\xi = 2 \left[\int_0^c F(\xi) \xi d\xi + \int_c^1 F(\xi) \xi d\xi \right] \\
&= 2 \left[\int_0^c 1 \xi d\xi - \int_c^1 v \xi d\xi \right] = [(v+1)c^2 - v].
\end{aligned}$$

При $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\begin{aligned}
&\int_0^1 F(\xi) \xi \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) d\xi \\
&= \int_0^c \xi \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) d\xi - v \int_c^1 \xi \mathcal{T}_0(\varphi_n \xi) d\xi \\
&= \frac{1}{\varphi_n^2} \int_0^{c\varphi_n} u \mathcal{T}_0(u) du - \frac{v}{\varphi_n^2} \int_{c\varphi_n}^{\varphi_n} u \mathcal{T}_0(u) du = \frac{c(1+v)}{\varphi_n} \mathcal{T}_1(\varphi_n c)
\end{aligned}$$

где $u = \varphi_n \xi$ и $\int u \mathcal{T}_0(u) du = u \mathcal{T}_1(u)$. Значит,

$$A_n = \frac{4c(1+v)\mathcal{T}_1(\varphi_n c)}{\varphi_n \mathcal{T}_0^2(\varphi_n) (1 + \sqrt{1 + (2\varphi_n \psi)^2})}.$$

Подставляем найденные коэффициенты в (3.12), получаем окончательное решение уравнений (3.1, 3.6) для «коротких» пламен:

$$\begin{aligned}
\beta &= (1+v)c^2 - v + 2c(1+v) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\mathcal{T}_1(\varphi_k c) * \mathcal{T}_0(\varphi_k \xi)}{\varphi_k * \mathcal{T}_0^2(\varphi_k)} * \\
&\quad * \frac{2 \exp \left\{ -\frac{\eta}{2\psi} [\sqrt{1 + (2\varphi_k \psi)^2} - 1] \right\}}{\{1 + \sqrt{1 + (2\varphi_k \psi)^2}\}}. \tag{3.13}
\end{aligned}$$

Простота модели, возможность быстрой реализации решения того или иного вида на ЭВМ для нахождения фронта пламени привлекает внимание исследователей, и ее часто используют при описании горения смесевых систем. Считается, что фронт пламени реализуется в точках, в которых параметр $\beta = 0$.

Процесс вычисления параметра β состоит из нахождения суммы бесконечного ряда (3.4, 3.13), члены которого зависят от корней функции Бесселя первого порядка. При расчете с двойной точностью учитывается 60 корней [223], однако реально используются не все значения корней. Расчет рядов обрывался, когда последующим членом по сравнению с суммой предыдущих членов можно было пре-

небрежь: $A_{n+1}/\sum_{k=1}^n A_i \sim 10^{-20}$. Приведенные на рис. 3.2 расчетные положения фронта пламени по уравнениям (3.4 и 3.13) существенно отличаются как по высоте, так и по форме при одних и тех же параметрах. Кривые, полученные из решения (3.13) (рис. 3.2б) на нулевой высоте, значительно разнесены пространственно, при чрезмерном избытке одного из компонентов диффузионное пламя вообще не реализуется.

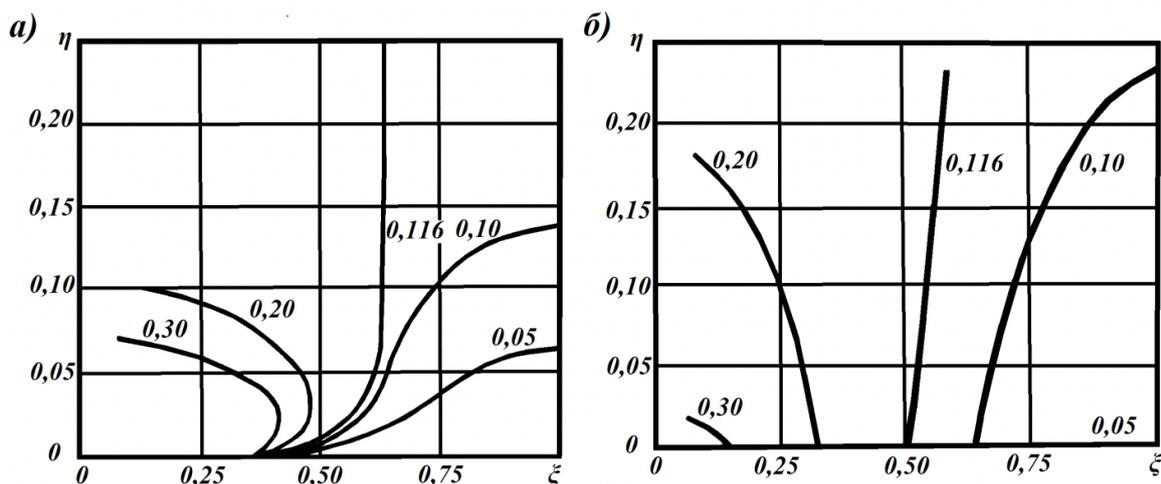


Рис. 3.2. Расчетные положения фронта пламени,
 $c = 0,323; \psi = 1,4; \nu = 0,05 \div 0,3$:
 а) по выражению (3.4) для «длинных» пламен;
 б) по выражению (3.13) для «коротких» пламен

Остановимся на различии предлагаемых решений [43, 114]. При граничных условиях (3.2) поверхность $\beta = 0$ начинается в месте контакта твердых окислителя и горючего на поверхности $\eta = 0$ при $\xi = c$ (см. рис. 3.1); здесь β терпит разрыв с изменением знака, т. е. принимает все значения от $-\nu$ до 1, в том числе и 0. Расчетное диффузионное пламя может быть «бочкообразным». Согласно граничным условиям (3.6) в месте контакта имеется разрыв суммы β и градиента величины β . Сама же величина β непрерывна и необязательно равна здесь нулю. Поверхность $\beta = 0$ начинается не в месте контакта окислитель – горючее, а смещена от него, и тем больше, чем больше $(1 - \nu)$ и ψ . Более того, при некоторых условиях диффузионное пламя вообще не реализуется, если один из реагентов находится в сильном избытке. Для нахождения этих условий подставляются в решение (3.13) $\beta = 0$ и $\eta = 0$.

При избытке горючего пламя свернется в точку над окислителем $\xi = 0$, тогда:

$$v_+(\psi, c) = [(c^2 + 2c\Sigma_+)^{-1} - 1]^{-1}, \quad (3.14)$$

где $\Sigma_+ = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{J_1(\varphi_k c)}{\varphi_k J_0^2(\varphi_k)} * 2[1 + \sqrt{1 + (2\varphi_k \psi)^2}]^{-1}$.

При чрезмерном избытке окислителя сворачивание пламени произойдет в точку на границе связующего $\xi = 1$. Значит,

$$v_-(\psi, c) = [(c^2 + 2c\Sigma_-)^{-1} - 1]^{-1}, \quad (3.15)$$

где $\Sigma_- = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{J_1(\varphi_k c)}{\varphi_k J_0(\varphi_k)} * 2[1 + \sqrt{1 + (2\varphi_k \psi)^2}]^{-1}$.

Результаты расчета по (3.14 и 3.15) представлены на рис. 3.3 в координатах $\Phi = v(1 - c^2)/c^2 = (z/o)/(z/o)_{cmex}$ и ψ [8]. При $c = const$ в области параметров Φ, ψ выше соответствующей кривой β не достигает нулевого значения – диффузионное пламя отсутствует. При данном c существует область значений Φ и ψ ниже некоторой кривой, где пламя также не реализуется из-за недостатка горючего. Область существования диффузионного пламени имеет вид полосы, которая сужается около значения $\Phi = 1$ при увеличении $\psi = \rho D / (\dot{m} b)$, т. е. при увеличении размера зерна и понижении скорости горения. В действительности пламя будет наблюдаться в более узкой области, так как на поверхности $\beta = 0$ концентрации компонентов находятся в стехиометрическом соотношении. Однако в диффузионном пламени они должны обращаться в нуль, а это происходит на некотором «кинетическом» расстоянии $\eta > 0$ от поверхности топлива. При уменьшении давления это расстояние возрастает.

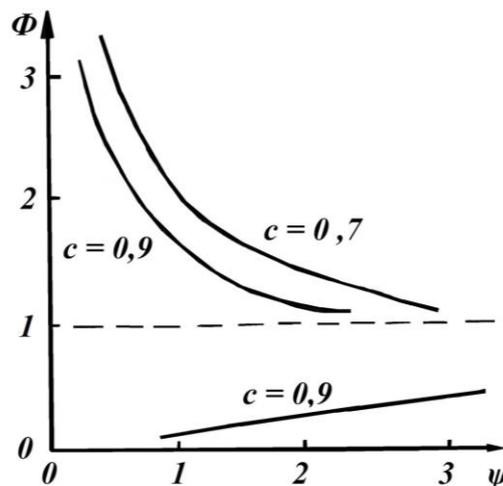


Рис. 3.3. Границы существования диффузионных пламен [8]

3.2. Экспериментальная установка и оценка погрешности расчета диффузионных пламён

При моделировании процесса горения смесового твердого ракетного топлива в газовую фазу поступают неперемешанные продукты газификации окислителя и связующего, между которыми устанавливается диффузионное пламя. Начиная с первых статистических моделей горения, их разработчики использовали решение задачи Бурке – Шуманна для отыскания формы пламени. Как отмечено выше, в настоящее время известно два вида решения поставленной задачи. Для корректности использования этих решений при моделировании процесса горения необходимо экспериментальное уточнение формы диффузионного пламени и проверка совпадения этой формы с теоретическими предположениями.

3.2.1. Экспериментальное моделирование диффузионных пламён

Для определения корректности результатов решения задачи Бурке – Шуманна, проведенного для коаксиальной бунзеловской горелки, при описании диффузионных пламён в волне горения смесовой системы изготовлена установка, общий вид которой показан на рис. 3.4, схема установки приведена на рис. 3.5.

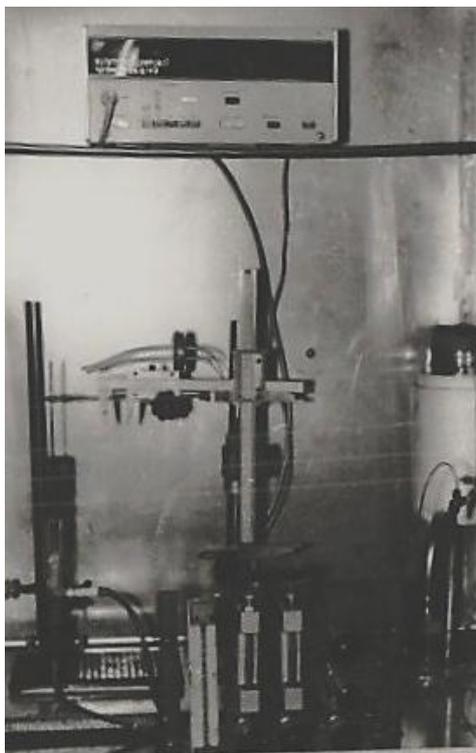


Рис. 3.4. Установка для исследования диффузионных пламён

Основным элементом установки является горелка, изготовленная из кварцевого стекла и представляющая собой две соосные трубки диаметрами $2a = 8,4$ мм и $2b = 22,2$ мм. Внутренняя трубка значительно ниже наружной. Термостойкое стекло позволяет визуально наблюдать, а при необходимости и фотографировать пламя, устанавливающееся выше среза внутренней трубки. Обе трубки снизу заполнены стекловолокном для получения равномерного газового потока по сечению горелки. При изучении пламен горелка располагается вертикально, снизу в трубки подводятся исследуемые газы, которые подаются из газовых баллонов через регуляторы давления и вентили B_1 и B_2 . Расход газов измеряется ротаметрами P_1 и P_2 и поддерживается на протяжении эксперимента постоянным. Во время исследования в качестве окислителя использовался воздух или кислород, который пропусклся по внешнему цилиндру.

Вторым реагентом в качестве горючего применялась пропано-бутановая смесь в соотношении 2:3. Смесь пропусклась по внутренней трубке, прохождение горючего по внешнему цилиндру приводит к сильному осаждению сажи на наружной трубке, что мешает визуализации процесса и проведению эксперимента.

Для нахождения температуры в произвольной точке пламени сверху в горелку вводится штوك с термопарным кабелем. Термопара типа хромель-алюмель с жилами диаметром 66 мкм, помещенная в горелку, последовательно соединяется с нулевым спаем.

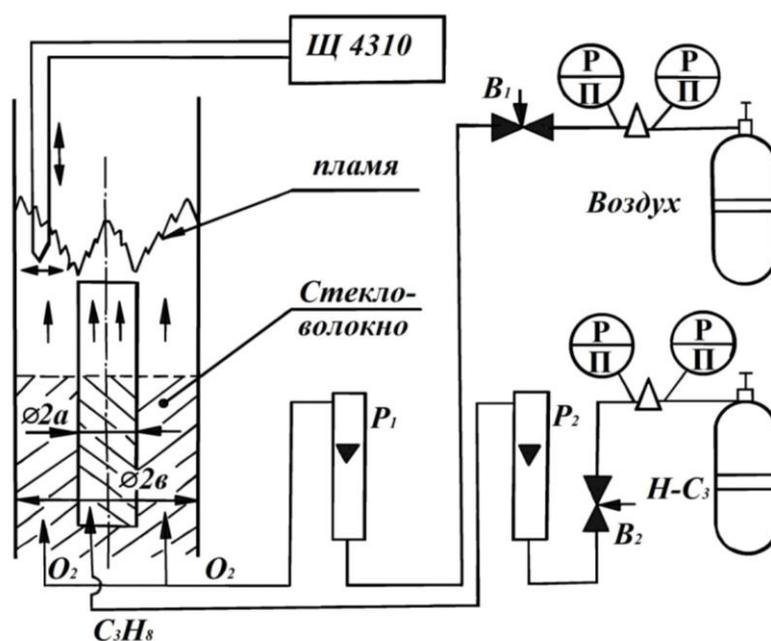


Рис. 3.5. Схема установки по изучению диффузионных пламен

Конструкция экспериментальной установки позволяет перемещать термопару в вертикальной плоскости большого сечения горелки как в горизонтальном (радиальном), так и в вертикальном направлениях. Положение термопары в каждый момент времени фиксируется двумя микрометрическими винтами, не приведенными на схеме.

Полученное температурное поле позволяет определить местонахождение зоны тепловыделения как геометрическое место точек, откуда исходят потоки тепла. Дополнительно форма пламени определяется фотографированием.

Остановимся на точности измерения температуры. Вообще, под температурой понимается мера средней кинетической энергии движения молекул при термодинамическом равновесии системы [173, 189]. Так как температура в волне горения изменяется, то газы в пламенах никогда не находятся в полном термодинамическом равновесии [96, 137]. Однако выдвигается предположение о локальном равновесии. Оно означает, что в любом элементарном объеме тепловой волны с размерами, меньшими по сравнению с возможной пространственной разрешающей способностью измерения, распределение молекул по энергиям близко к максвелловскому [233]. Как следствием локального равновесия можно достаточно обоснованно говорить о локальной температуре для большинства представляющих интерес пламен.

Измерение температуры с помощью термопар относится к одному из методов зондовой пирометрии, при которой измеряется среднемассовая температура газа, находящегося вблизи зонда. Хотя метод обладает значительной инерционностью по сравнению с радиационной пирометрией, в идеальных стационарных условиях измерения с помощью термопар можно провести с очень высокой точностью вплоть до 1К [233].

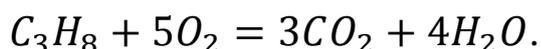
Во фронте пламени температура изменяется, однако если связать систему координат со срезом внутренней трубки, то при квазистационарном горении в этой системе координат профиль температуры будет постоянным. Это означает, что при помещении термопары во фронт пламени она попадает в точку с квазистационарной температурой и за доли секунды температура рабочего спая установится. С помощью микрометрических винтов положение термопары фиксируется с точностью до 0,05 мм. С учетом размера термопары в 0,07 мм измерение температуры идет усреднением ее значения в объемах с линейными размерами примерно 0,10÷0,15 мм. В итоге, в зависимости от градиента температуры во фронте пламени, в месте помещения термопары точность измерения температуры составляет примерно 6%.

3.2.2. Результаты исследования пламён

При анализе задачи Бурке – Шуманна было высказано несколько упрощающих предположений. Считалось, что скорость химической реакции бесконечно велика, реакция горения происходит без изменения числа молей, плотность газов, массовая скорость и линейные скорости истечения компонентов, постоянные по сечению горелки, коэффициенты диффузии всех компонентов постоянны и равны друг другу [28, 91, 213].

Обеспечение постоянства скоростей течения газов по сечению горелки маловероятно и труднодостижимо, при проведении эксперимента линейные скорости потоком были различны. Массовая скорость принималась равной суммарной массовой скорости компонентов, линейная скорость рассчитывалась как отношение общей массовой скорости к средней плотности.

Общее количество молей в реакции взаимодействия пропана с кислородом также изменяется.



Из этой реакции определяется стехиометрическое массовое отношение окислитель/связующее. Учитывая, что доля кислорода в воздухе составляет приблизительно 21%, а пропана в смеси 40%, находим отношение $(o/g)_{стех} = 6,4$. Из справочных данных [213] принимались следующие значения констант: коэффициент диффузии $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, плотность окислителя (воздуха) при нормальных условиях $1,29 \text{ кг/м}^3$, плотность горючего $0,551 \text{ кг/м}^3$.

При вертикальном положении горелки визуальное совмещается положение рабочего спая термопары с центром горелки на линии среза внутренней трубки. Показания микрометрических винтов, фиксирующих термопару в центре среза, в этом положении принимаются за нулевые. Для поджигания пламени термопарный штوك перемещается по оси трубки вертикально вверх на некоторую высоту.

Регуляторами давления на баллонах с газом и вентилями *B1* и *B2* по ротаметрам *P1* и *P2* устанавливаются необходимые расходы окислителя и горючего. После поджигания визуальное проверяется качество полученного пламени, при необходимости производится небольшая корректировка расходов реагентов.

Термопарный шток осторожно вводится в пламя в нужную точку. После установления температуры рабочего спая, о чем свидетель-

ствуют небольшие изменения показаний милливольтметра, снимается в исследуемой точке пламени значение температуры по Ш 4310. В дальнейшем показания милливольтметра (мВ) переводятся с помощью таблиц в градусы Цельсия и абсолютную температуру. Положение точек, в которых измеряется температура, изменяется с определенным шагом по высоте и радиусу.

После измерения температурного поля в узлах прямоугольной сетки в плоскости осевого сечения пламени строятся изотермы пламени, определяются направления тепловых потоков.

Эксперимент проводился при следующих массовых скоростях реагентов:

$$\begin{aligned} \text{при избытке окислителя} - \dot{m}_{ок} &= 3,15 * 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 * \text{с}}, \\ \dot{m}_2 &= 5,2 * 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 * \text{с}}, \\ \text{при избытке горючего} - \dot{m}_{ок} &= 1,11 * 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 * \text{с}}, \\ \dot{m}_2 &= 2,39 * 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 * \text{с}}. \end{aligned}$$

Полученные экспериментальные данные о распределении температуры в зоне пламени приведены на рис. 3.6. По результатам экспериментов построены изотермы пламени, на рисунке около каждой изотермы указана соответствующая ей абсолютная температура.

Нормально к изотермам графически определяются направления тепловых потоков. Потоки направлены в сторону уменьшения температуры, на рисунке это показано линиями со стрелочками. Пунктирной линией обозначена приближенно форма диффузионного пламени, которая определялась графически как поверхность истечения тепловых потоков.

Кроме коаксиальной горелки была изготовлена многопламенная горелка, которая позволяла наблюдать взаимодействие соседних диффузионных пламен. В этой горелке множество маленьких трубочек одного размера крепились параллельно в вершинах правильных треугольников в соответствии с плотнейшей упаковкой равновеликих шаров в слое. На горелке температурные измерения не проводились, форма пламени наблюдалась визуально или фотосъемкой.

Исследования показали, что при одноканальной коаксиальной горелке наблюдается симметричное пламя, ось симметрии которого совпадает с осью горелки. Пламя изотропно или представляет собой параболоид вращения в соответствии с изотропным распределением реагентов пламени. На многоканальной горелке наблюдается более высокая ось симметрии пламени, порядок которой совпадает с поряд-

ком симметрии в расположении каналов горелки. Пламя становится анизотропным в соответствии с анизотропным распределением веществ, между которыми создается диффузионная пламя. Подобные исследования диффузионных пламен приведены в работах [251, 255], однако здесь опубликованы только фотографии пламен, отсутствует расчет формы пламени и его сравнение с экспериментом.

Фотографии пламен на коаксиальной горелке при параметре ψ примерно равном единице приведены на рис. 3.7. Пламена с избытком горючего (см. рис. 3.7а) расходящиеся и расположены над окислителем. Пламена с избытком окислителя имеют параболическую форму и замыкаются над внутренней трубкой, интенсивное свечение пламени начинается на некоторой высоте выше среза трубки. На рис. 3.7б приведена фотография «длинного» пламени, оно почти столбчатое, начинается на некоторой высоте над трубкой.

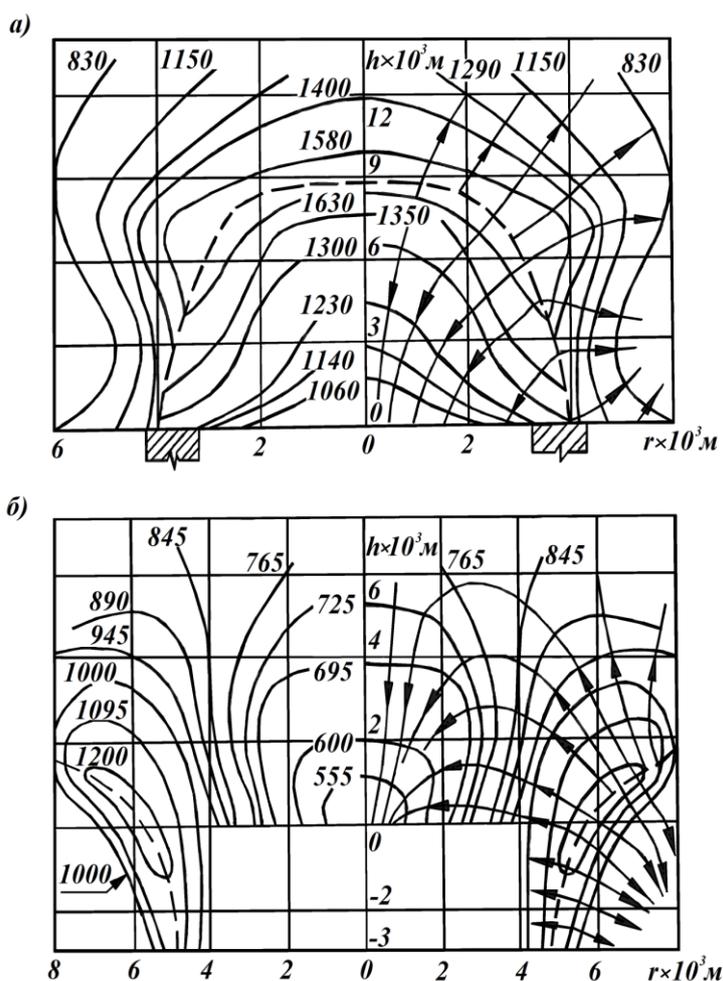
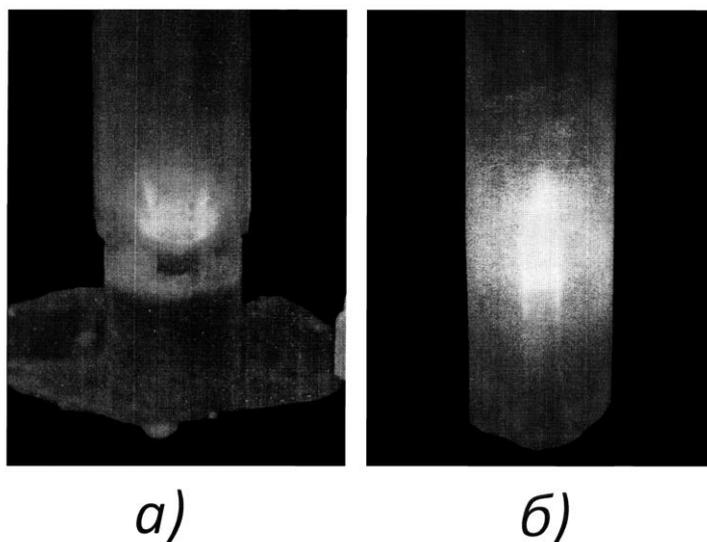


Рис. 3.6. Экспериментальное распределение изотерм и тепловых потоков при горении: а) избыток окислителя: $u_{\text{ок}} = 0,0244 \frac{\text{м}}{\text{с}}$; $u_{\text{св}} = 9,49 \times 10^{-3} \frac{\text{м}}{\text{с}}$; б) избыток горючего: $u_{\text{ок}} = 8,58 \times 10^{-3} \text{ м/с}$; $u_{\text{св}} = 0,0434 \text{ м/с}$



*Рис. 3.7. Экспериментально наблюдаемые пламена:
а) «короткое» пламя, б) «длинное» пламя*

3.2.3. Сравнение эксперимента с теоретическим расчетом

В параграфе рассмотрено сравнение экспериментально полученной формы диффузионного пламени с теоретическим расчетом по уравнениям Бурке – Шуманна.

Фронт диффузионного пламени в общем случае, в отличие от кинетического горения предварительно перемешанной смеси, определяется взаимной диффузией горючего и окислителя, так как характерное время диффузии в этом случае значительно превосходит характерное время скорости химической реакции. При этом зона реакции будет представлять из себя бесконечно тонкий слой, в пределе поверхности, разделяющей в пространстве реагенты пламени. В рамках ламинарного диффузионного горения фронт пламени находится путем совместного решения уравнений диффузии и теплопроводности. Конвективные члены в полных производных концентраций и температуры по времени в этих уравнениях описываются с помощью уравнений Навье – Стокса и неразрывности, уравнения решаются с учетом массовых и тепловых стоков с мощностью, определяемой кинетикой химической реакции. Несмотря на частую реализацию на практике диффузионных режимов горения, математическое разрешение вышеперечисленных уравнений связано с чисто непреодолимыми математическими трудностями. Обычно задача упрощается, как отмечено выше, с помощью модели Бурке – Шуманна.

Проведено сравнение полученной экспериментально формы пламени с теоретически рассчитанной по применяемой модели. При

теоретическом расчете принималось, что диффузионное пламя реализуется в том месте, где соотношение окислителя и горючего в результате диффузии равно отношению их массовых расходов, измеряемых ротаметрами (параметр $\beta = 0$ в уравнениях 3.3, 3.5).

Стехиометрическое массовое отношение для случая, когда горючее выходит по внутренней трубке, необходимо рассчитывать следующим образом: $v = \frac{(o/z)*c^2}{(o/z)_{стех}(1-c^2)}$, $c = \frac{a}{b}$, где (o/z) – массовое отношение окислителя и горючего в эксперименте, определяемое по показаниям ротаметров, с учетом, что окислителя в воздухе 20,95%, а горючего в пропан-бутановой смеси 40%. Сравнение результатов расчета формы пламени с экспериментом приведено на рис. 3.8. Оно показывает, что совпадение экспериментальных точек и теоретической кривой, рассчитанной по выражению для «коротких» пламен (3.5), с избытком окислителя (случай а) удовлетворительное. Некоторое расхождение данных при избытке пропанобутановой смеси объясняется краевыми эффектами на срезе внутренней трубки – горючее поступает при более высоком давлении, и из-за его избытка опускается ниже среза. При теоретических расчетах это не учитывается, горючее должно «растекаться» только над уровнем среза, поэтому фронт пламени начинается дальше от оси и идет круче.

Визуальные наблюдения, а также анализ формы пламени по фотографиям показывают, что совпадение эксперимента и теории для случая «длинных» пламен по уравнению (3.4), даже качественное, отсутствует. Внутренние пламена, сходящиеся к центру системы (см. рис. 3.2а), выпуклые и бочкообразные, а наружные, расходящиеся к внешней трубке, имеют точку перегиба – это не наблюдается экспериментально.

Проведенные исследования показывают, что применение решения Бурке – Шуманна в виде уравнения (3.13) из работы [114] для «коротких» пламен предпочтительно. Визуальные наблюдения структуры диффузионных пламен над многоканальной горелкой подтвердили справедливость предположения авторов об отклонении формы пламени над каждым каналом от осевой симметрии и подтвердили необходимость дальнейшей детализации процесса горения смесевой системы по сравнению с существующими моделями горения.

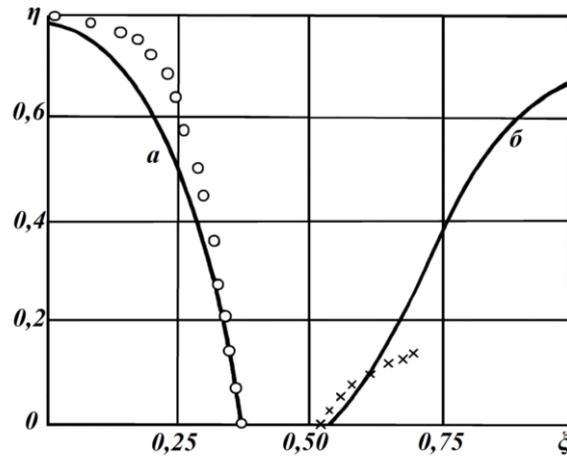


Рис. 3.8. Расчетное и экспериментальное положение фронта пламени.

Расчет по уравнению (3.13) для «коротких» пламен:

а) $c = 0,378$; $u = 2,27 \frac{\text{мм}}{\text{с}}$; $\psi = 0,070$; $\nu = 0,953$;

б) $c = 0,378$; $u = 1,25 \text{ мм/с}$; $\psi = 0,126$; $\nu = 0,0734$

3.3. Расчет эффективных высот диффузионных пламён

В процессе моделирования горения смесевых ракетных топлив важным этапом является расчет тепловых потоков из газовой в конденсированную фазу. Разработанный метод учета локального анизотропного распределения связующего позволяет упростить расчет потоков тепла на поверхность топлива [158].

Смесевое ракетное топливо существенно неоднородно по составу и своим физико-химическим свойствам. Компоненты топлива перемешаны случайным образом в каждом малом объеме (рис. 3.9). Приведены фотографии пламени на коаксиальной горелке (см. рис. 3.10).

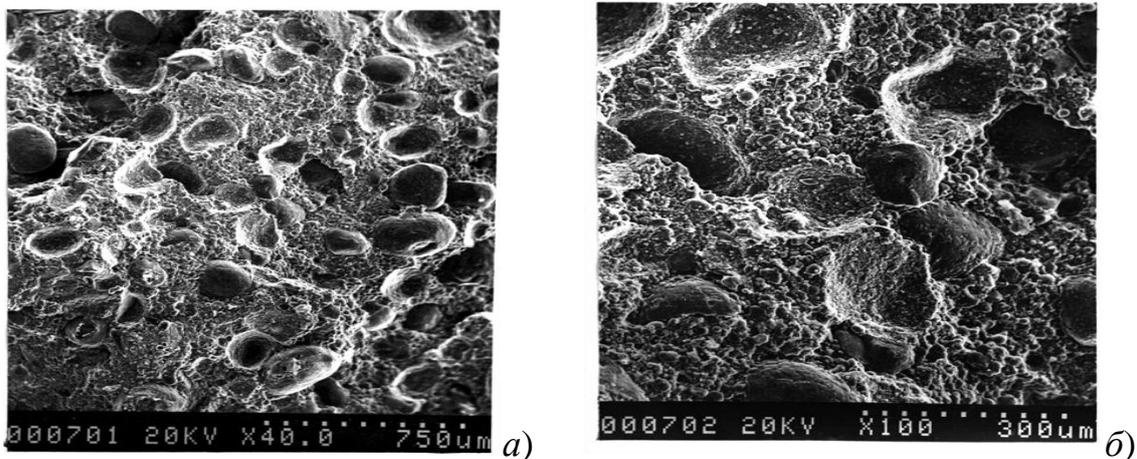


Рис. 3.9. Фотографии поверхности разлома смесевое топлива:

а) увеличение в 40 раз; б) увеличение в 100 раз

Пламя с избытком окислителя (рис. 3.10а,в) имеет параболическую форму и замыкается над внутренней трубкой, интенсивность свечения пламени начинается на некоторой высоте над внутренней трубкой. Пламена с избытком горючего расходятся и расположены над окислителем (рис. 3.10б,г). На рис. 3.11 приведена фотография «длинного» пламени, пламя начинается на некоторой высоте над трубкой.

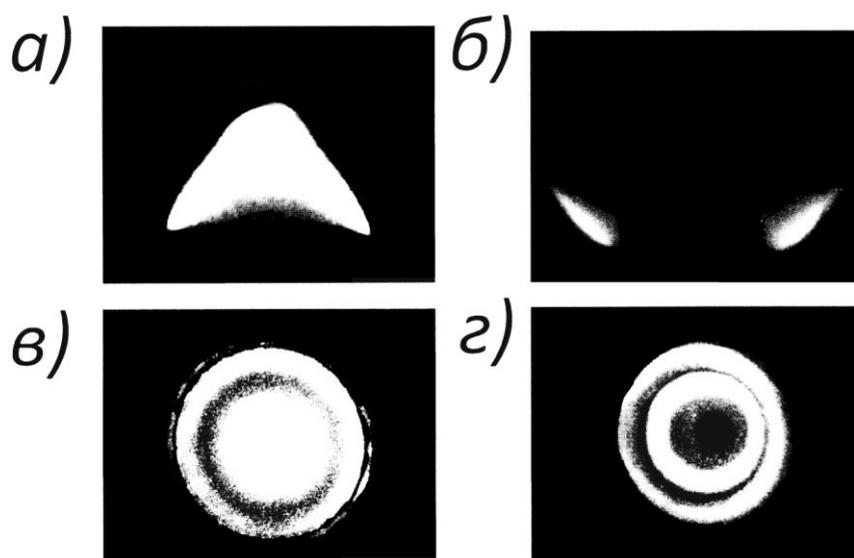


Рис. 3.10. Фотографии экспериментальных «коротких» пламен: а, в) пламя с избытком окислителя; б, г) пламя с избытком горючего



Рис. 3.11. Фотография «длинного» пламени

Расчет формы пламени по модели Бурке – Шуманна для «коротких» пламён показывает хорошее совпадение с экспериментом (рис. 3.12). Итоговое расчетное пламя над всей поверхностью топлива показано на рис. 3.13. Некоторые пламена замыкаются над центром частицы окислителя, часть пламён расходятся.

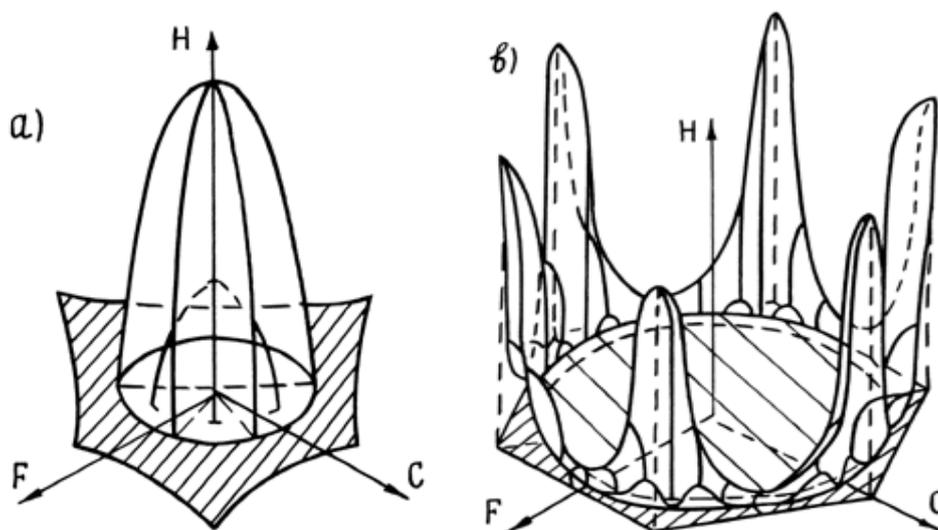


Рис. 3.12. Расчетные формы «коротких» пламён

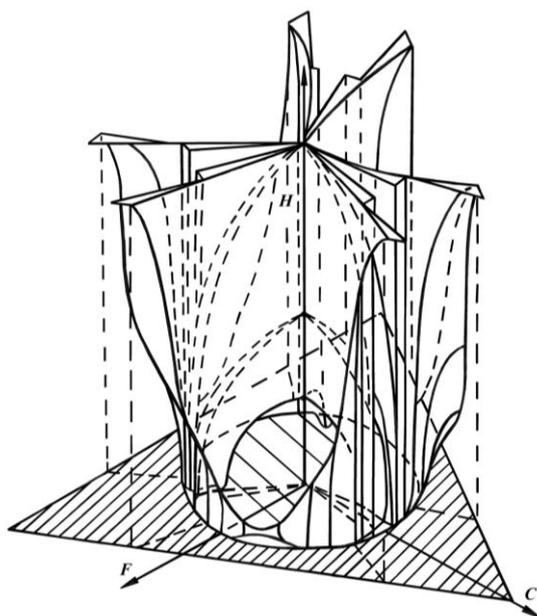


Рис. 3.13. Расчетное пламя в сечении топлива

Встает задача расчета диффузионного пламени над итоговым сечением топлива. Фрагмент сечения показан на рис. 3.14б. По итоговому сечению (рис. 2.18) удобно получить усредненный набор равно-

вероятных локальных соотношений окислителя и связующего, для чего находятся соотношения компонентов через одинаковые углы $\Delta\varphi$. Для каждого соотношения рассчитывается форма пламени из решения Бурке – Шуманна.

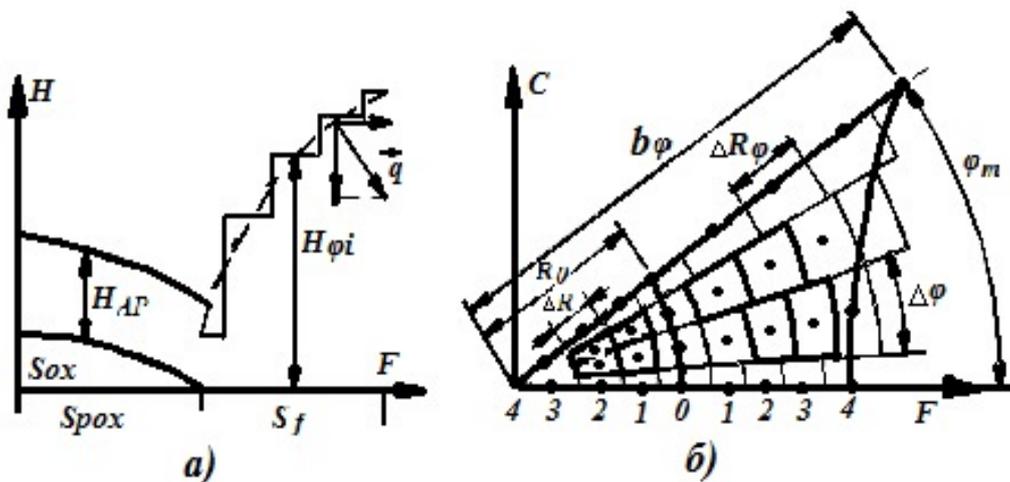


Рис. 3.14. Расчет диффузионного пламени

При определении формы диффузионного пламени для каждого локального соотношения необходимо рассчитать N точек. Однако, как видно из решения задачи Бурке – Шуманна (3.13), для нахождения каждой точки фронта необходимо суммирование бесконечного ряда, члены которого представляют собой произведения функций Бесселя. Сами функции Бесселя находятся через бесконечные ряды [22, 223]. Для поиска одной точки на каждой высоте η от поверхности топлива приходится задавать несколько радиусов ξ , чтобы найти нулевое значение параметра β . Все это говорит о том, что для определения формы диффузионного пламени требуется значительное машинное время.

Для сокращения машинного времени в некоторых моделях горения «параболоидное» диффузионное пламя заменяется плоским фронтом горения так, чтобы усредненный тепловой поток на поверхность конденсированной фазы от истинного пламени и от плоской модели равнялись друг другу. Так, в БДП-модели [8] находится одна наиболее удаленная от поверхности топлива точка пламени. Эффективная высота принимается равной 0,3 высоты найденной точки. В работе [226] численным счетом и подбором констант получили выражения для эффективных высот диффузионного пламени над окислителем ($\Phi > 1$):

$$\eta_1^* = 2,02 * b(z/o)_{\text{стех}}^{0,929} * (z/o)^{-1,604}$$

и над горючим ($\Phi < 1$):

$$\eta_2^* = 1,17 * b(z/o)_{cmex}^{-0,858} * (z/o)^{1,871}.$$

С учетом параметра $\Phi = (z/o)/(z/o)_{cmex}$ – среднего массового соотношения горючего и окислителя, деленного на их стехиометрические массовые отношения, выражения для эффективных высот перепишутся в виде:

над окислителем ($\Phi > 1$)

$$\eta_1^* = 2,02 * (z/o)_{cmex}^{-0,675} * \Phi^{-1,604}, \quad (3.16)$$

над связующим ($\Phi < 1$)

$$\eta_2^* = 1,17 * (z/o)_{cmex}^{1,013} * \Phi^{1,871}.$$

Анализ решения (3.13) показывает, что высота диффузионного пламени зависит не только от параметра Φ или связанного с ним параметра ν , но и от параметров c и ψ . По первому члену ряда в этом решении при избытке горючего в работе [82] получено выражение

$$\nu^* \simeq 2\psi\gamma \left(\sqrt{1 + (7,64\psi)^2} - 1 \right)^{-1}$$

где γ – слабо меняющаяся логарифмическая функция ν , c , ψ .

3.3.1. Первый этап аппроксимации диффузионного пламени плоской моделью

Для упрощения расчета тепловых потоков от диффузионного пламени на поверхность топлива параболоидное пламя предлагается заменить ступенчатой моделью (см. рис. 3.14а). Далее находится эффективная высота плоского пламени над каждым локальным соотношением компонентов так, чтобы усредненный тепловой поток на поверхность конденсированной фазы от истинного пламени и от плоской модели равнялись друг другу [157, 165].

Произведен расчет плоского локального пламени. По уравнению (3.13) находилось 15 точек диффузионного пламени. Всего рассмотрено 150 пламен над окислителем и 105 над связующим. Из равенства тепловых потоков:

потока от диффузионного пламени

$$q_{\text{диф}} * \Delta S_{\text{св}} = \dot{m} Q_{FD} * \sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\dot{m} c_p}{\lambda_2} b \eta_i\right) * \Delta S_i$$

и потока от плоского пламени

$$q_{\text{диф}} = \dot{m} Q_{FD} \exp\left(-\frac{\dot{m} c_p}{\lambda_2} b \eta^*\right) - \quad (3.17)$$

находится для эффективной высоты следующая зависимость:

$$\eta^* = -\frac{\lambda_2}{\dot{m} c_p b} \ln \left[\frac{\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\dot{m} c_p}{\lambda_2} b \eta_i\right) * \Delta S_i}{\sum_{i=1}^N \Delta S_i} \right]. \quad (3.18)$$

Совместное решение уравнений (3.13 и 3.18) дает зависимости

$$\eta^* = f(v, c, \psi) \text{ или } \eta^* = f(\Phi, c, \psi).$$

Входные и расчетные параметры изменяются в пределах:

$$v = 0,25 \div 2,50; \quad c = 0,10 \div 0,95;$$

$$\psi = 0,025 \div 1,00; \quad \eta^* = 0,0014 \div 1,983.$$

Проверяется соответствие этих параметров уравнениям типа

$$\begin{cases} \eta^* = \text{const } v^{A_1} c^{A_2} \psi^{A_3} \\ \eta^* = \text{const } \Phi^{A_1} c^{A_2} \psi^{A_3} \\ \eta^* = \text{const} * \exp(A_1 v + A_2 c + A_3 \psi) \\ \eta^* = \text{const} * \exp(A_1 \Phi + A_2 c + A_3 \psi) \end{cases} \quad (3.19)$$

или их комбинациям, которые сводятся к линейной зависимости

$$y = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3, \quad (3.20)$$

где $y = \ln(\eta^*)$, а x_i приведены в табл. 3.1. Неизвестные коэффициенты A_i в уравнении (3.20) находятся методом наименьших квадратов [212].

Для них получаются следующие зависимости:

$$A_i = B_i/B_0, \quad \text{где } i = 1, 2, 3.$$

$$A_0 = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i - A_1 \sum_{m=1}^n x_{1m} - A_2 \sum_{k=1}^n x_{2k} - A_3 \sum_{l=1}^n x_{3l} \right),$$

где n – количество рассчитанных пламен.

$$B_0 = a_{31}(a_{12}a_{23} - a_{13}a_{22}) + a_{32}(a_{13}a_{21} - a_{11}a_{23}) + a_{33}(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})$$

$$B_1 = a_{01}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) + a_{02}(a_{23}a_{31} - a_{21}a_{33}) + a_{03}(a_{21}a_{32} - a_{22}a_{31})$$

$$B_2 = a_{01}(a_{32}a_{13} - a_{33}a_{12}) + a_{02}(a_{33}a_{11} - a_{31}a_{13}) + a_{03}(a_{31}a_{12} - a_{32}a_{11})$$

$$B_3 = a_{01}(a_{12}a_{23} - a_{13}a_{22}) + a_{02}(a_{13}a_{21} - a_{11}a_{23}) + a_{03}(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})$$

$$a_{0k} = \sum_{j=1}^n y_j * \sum_{i=1}^n x_{ki} - n * \sum_{l=1}^n y_l * x_{kl},$$

где $k = 1, 2, 3$

$$a_{kl} = \sum_{j=1}^n x_{kj} * \sum_{i=1}^n x_{li} - n * \sum_{m=1}^n x_{km} * x_{lm},$$

где k и $l = 1, 2, 3$

Таблица 3.1

Виды аппроксимирующих уравнений (3.20)

№ уравн.	Вид уравнения ($\eta = x^*/b$)	x_1	x_2	x_3
1	$\eta = e^{A_0} e^{A_1 v + A_2 c + A_3 \psi}$	v	c	ψ
2	$\eta = e^{A_0} \psi^{A_3} e^{A_1 v + A_2 c}$	v	c	$\ln \psi$
3	$\eta = e^{A_0} c^{A_2} e^{A_1 v + A_3 \psi}$	v	$\ln c$	ψ
4	$\eta = e^{A_0} v^{A_1} e^{A_2 c + A_3 \psi}$	$\ln v$	c	ψ
5	$\eta = e^{A_0} c^{A_2} \psi^{A_3} e^{A_1 v}$	v	$\ln c$	$\ln \psi$
6	$\eta = e^{A_0} v^{A_1} \psi^{A_3} e^{A_2 c}$	$\ln v$	c	$\ln \psi$
7	$\eta = e^{A_0} v^{A_1} c^{A_2} e^{A_3 \psi}$	$\ln v$	$\ln c$	ψ
8	$\eta = e^{A_0} v^{A_1} c^{A_2} \psi^{A_3}$	$\ln v$	$\ln c$	$\ln \psi$
9	$\eta = e^{A_0} e^{A_1 \Phi + A_2 c + A_3 \psi}$	Φ	c	ψ
10	$\eta = e^{A_0} \psi^{A_3} e^{A_1 \Phi + A_2 c}$	Φ	c	$\ln \psi$
11	$\eta = e^{A_0} c^{A_2} e^{A_1 \Phi + A_3 \psi}$	Φ	$\ln c$	ψ
12	$\eta = e^{A_0} \Phi^{A_1} e^{A_2 c + A_3 \psi}$	$\ln \Phi$	c	ψ
13	$\eta = e^{A_0} c^{A_2} \psi^{A_3} e^{A_1 \Phi}$	Φ	$\ln c$	$\ln \psi$
14	$\eta = e^{A_0} \Phi^{A_1} \psi^{A_3} e^{A_2 c}$	$\ln \Phi$	c	$\ln \psi$
15	$\eta = e^{A_0} \Phi^{A_1} c^{A_2} e^{A_3 \psi}$	$\ln \Phi$	$\ln c$	ψ
16	$\eta = e^{A_0} \Phi^{A_1} c^{A_2} \psi^{A_3}$	$\ln \Phi$	$\ln c$	$\ln \psi$

Всего рассматривается 16 видов уравнений (3.19), табл. 3.1. Наилучшим аппроксимирующим уравнением принимался тот вид, который имел наименьшее отклонение от линейной зависимости по величине дисперсии:

$$S_0^2 = \sum_{j=1}^n \Delta y_j^2 / (n - 1), \text{ где } \Delta y_j = \exp y_j - \exp y_{\text{расч.}j}. \quad (3.21)$$

После удаления единичных грубых ошибок расчета η^* (по $\max \Delta y_1^2$) получаются уравнения для эффективных высот диффузионных пламён по лучшему совпадению зависимостей (3.18) и (3.19):

пламя над окислителем ($\Phi > 1$) – уравнение № 4 по табл. 3.1:

$$\eta^* = 3,423 * 10^{-2} \nu^{-1,356} \exp (6,046c - 3,517\psi), \quad (3.22)$$

пламя над связующим ($\Phi < 1$) – уравнение № 13 по табл. 3.1:

$$\eta^* = 3,267 * 10^{-3} c^{-1,329} \psi^{-0,8795} \exp (4,195\Phi). \quad (3.23)$$

В табл. 3.2 приведены аппроксимирующие коэффициенты для всех рассматриваемых уравнений. Уравнения (3.22 и 3.23) имеют минимальные дисперсии (соответственно 0,0227 и 0,0408). Произведенный расчет позволяет определить тепловой поток в конденсированную фазу по двум простым уравнениям (3.22, 3.23) в зависимости от избытка окислителя (от параметра Φ) и уравнения (3.18).

Произведен анализ полученных эффективных высот диффузионного пламени по трем методам:

- а) «точному» методу – по уравнениям (3.13, 3.18);
- б) методу Бекстеда – по уравнениям (3.16);
- в) аппроксимирующим уравнениям (3.22, 3.23), которые в отличие от уравнений (3.16) учитывают через параметр ψ диффузионные процессы в газовой фазе и массовую скорость горения.

Некоторые результаты анализа приведены на рис. 3.15, где точками нанесены результаты расчета по первому «точному» методу, пунктирными линиями показаны зависимости эффективных высот по методу Бекстеда, а сплошными линиями – аппроксимирующие зависимости авторов. Отклонения рассчитанных величин η^* от полученных по зависимостям (3.22, 3.23) выполняют роль усреднения теплового потока. От «коротких» пламён существуют значительные наклонные потоки в соседние участки поверхности топлива, однако при выводе уравнения (3.18) учитываются только вертикальные составляющие потока. За счет теплопроводности в горизонтальном направ-

лении тепловые потоки усредняются как в газовой, так и в конденсированной фазах СТТ.

Таблица 3.2

Результаты аппроксимации пламён

№ уравн.	A_0	A_1	A_2	A_3	S_0^2
Пламя над окислителем					
1	-2,248	-1,508	6,882	-3,358	0,033
2	-3,797	-1,487	5,925	-0,708	0,058
3	2,949	-1,042	3,084	-3,427	0,024
4	-3,375	-1,356	6,046	-3,517	*0,023
5	0,352	-0,993	2,750	-0,904	0,122
6	-4,805	-1,131	4,840	-0,686	0,029
7	1,859	-1,198	3,063	-3,552	0,024
8	-0,652	-1,226	2,826	-0,913	0,123
9	-2,055	-0,034	3,516	-3,256	0,051
10	-3,016	-0,048	1,740	-0,713	0,045
11	1,192	0,0013	2,421	-3,075	0,055
12	0,606	-1,090	0,271	-3,271	0,027
13	-1,029	-0,0052	2,193	-0,834	0,086
14	-0,251	-1,400	-1,841	-0,914	0,158
15	0,472	-1,664	-1,316	-3,357	0,026
16	-1,627	-1,385	-0,695	-0,857	0,150
9	1,695	1,604	(эталон – уравн. 3.8)		4,392
Пламя над горючим					
1	4,156	1,887	-9,374	-3,981	0,090
2	3,231	2,267	-11,60	-1,167	0,061
3	-2,946	1,238	-5,447	-4,789	0,091
4	5,244	1,027	-7,595	-3,496	0,135
5	-6,201	1,474	-7,304	-0,753	0,099
6	4,388	1,435	-9,860	-1,122	0,062
7	-1,857	1,959	-8,353	-5,569	0,056
8	-4,673	1,641	-8,661	-0,707	0,077
9	-1,752	5,075	-1,909	-5,035	0,143
10	-2,006	4,087	-4,457	-0,933	0,154
11	-3,566	5,155	-1,159	-5,085	0,149
12	2,073	2,588	-0,672	-5,653	0,075
13	-5,724	4,195	-1,329	-0,880	*0,041
14	-0,559	2,389	-1,719	-1,165	0,120
15	1,492	2,615	-0,347	-5,693	0,077
16	-1,872	2,561	-0,366	-1,183	0,146
9	-1,332	1,817	(эталон – уравн. 3.8)		0,245

Все усреднения приводят к кажущемуся уменьшению эффективных высот «длинных» пламён (кривая 2, рис. 3.15а и кривая 4, рис. 3.15б) и увеличению «коротких» пламён (при $\eta < 0,1$). Изменение условий диффузии в газовой фазе и величины массовой скорости горения существенно влияет на высоты диффузионных пламён. Это видно на рис. 3.15а по кривым 1 и 2 и на рис. 3.15б по кривым 3 и 4. Аппроксимирующие зависимости Бекстеда это не учитывают. Кривая 3 на рис. 3.15а одна для всех точек, на рис. 3.15б кривая 1 характеризует расчетные высоты 3 и 4. Зависимости, предложенные в настоящей работе, хорошо реагируют на изменения параметров и удовлетворительно аппроксимируют высоты диффузионных пламён.

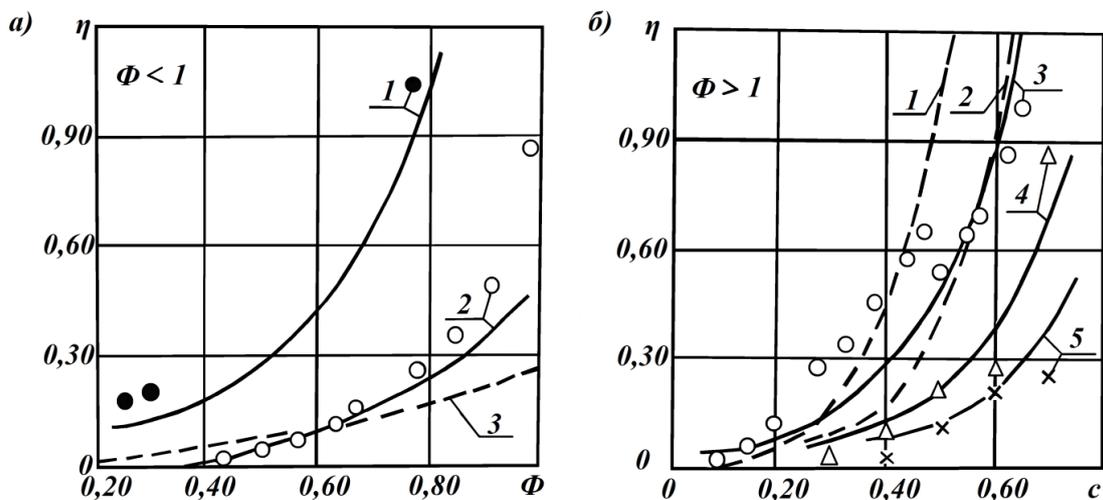


Рис. 3.15. Сравнение методов расчета эффективных высот диффузионных

пламён: а) 1 - $c = 0,70$; $\psi = 0,05$ б) 1 - м. Бекстеда, $\nu = 1,00$
 2 - $c = 0,80$; $\psi = 0,50$ 2 - м. Бекстеда, $\nu = 1,75$
 3 - м. Бекстеда 3 - $\nu = 1,00$; $\Psi = 0,10$
 4 - $\nu = 1,00$; $\Psi = 0,35$
 5 - $\nu = 1,75$; $\Psi = 0,30$

Предложенный метод применен и для более узких интервалов изменения параметров Φ . Для каждого интервала получаются новые 16 уравнений, которые приведены в табл. 3.3. В результате проведенных исследований наилучшую аппроксимацию дает следующая система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi < 0,5: \quad \eta^* = 0,5719 * \Phi^{2,389} \psi^{-1,165} \exp(-1,719c) \\ 0,5 \leq \Phi < 1,0: \quad \eta^* = 3,267 * 10^{-3} c^{-1,329} \psi^{-0,8195} \exp(4,195\Phi) \\ 1,0 < \Phi < 2,0: \quad \eta^* = 5,799 * 10^{-4} \nu^{-2,366} \exp(11,645c - 2,037\psi) \\ 2,0 \leq \Phi < 5,0: \quad \eta^* = 0,5210 * \nu^{-1,226} c^{2,826} \psi^{-0,9128} \\ 5,0 \leq \Phi: \quad \eta^* = 0,4491 \exp(3,2514c - 0,0349\Phi - 10,0906\psi). \end{array} \right. \quad (3.24)$$

На рис. 3.16 приведены для сравнения графики эффективных высот модельных плоских диффузионных пламён полученных выше зависимостей: по уравнениям (3.22, 3.23) – изображены штрихпунктирными линиями, а сплошными – согласно уравнениям (3.24). Последние зависимости еще ближе к «точному» методу, чем предложенные выше. Однако они претерпевают разрыв на границах Φ_0 рассматриваемых интервалов изменений параметра Φ_0 . Для обеспечения плавного перехода из одной области параметра в другую проверяются для высот пламён линейные зависимости типа

$$\eta^* = \eta_0 + A_4(\Phi - \Phi_0),$$

где $\eta_0 = (\eta_{0max} + A_5\eta_{0min})/(1 + A_5)$, η_{0max} и η_{0min} – наибольшее и наименьшее значения эффективных высот по уравнениям системы (3.24) при $\Phi = \Phi_0$.

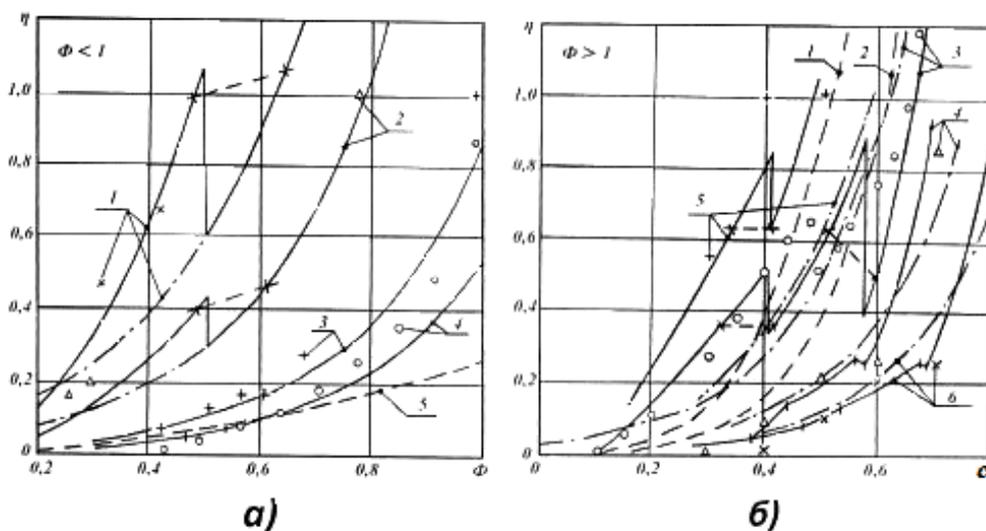


Рис. 3.16. Аппроксимация диффузионных пламён плоской моделью:

- а) 1 – $c = 0,70$; $\psi = 0,05$
 2 – $c = 0,75$; $\psi = 0,10$
 3 – $c = 0,80$; $\psi = 0,30$
 4 – $c = 0,80$; $\psi = 0,50$
 5 – метод Бекстеда

- б) 1 – м. Бекстеда, $\nu = 1,00$
 2 – м. Бекстеда, $\nu = 1,75$
 3 – $\nu = 1,00$; $\Psi = 0,10$
 4 – $\nu = 1,00$; $\psi = 0,35$
 5 – $\nu = 1,00$; $\psi = 0,05$
 6 – $\nu = 1,75$; $\psi = 0,30$

Значение параметров A_4 и A_5 подбираются при наилучшем совпадении с «точным» методом расчета по величине дисперсии (3.21).

Получаются следующие зависимости:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_0 = 0,5: \eta_0 = (\eta_{0max} + 0,1835 * \eta_{0min})/1,1835 \\ \quad \eta^* = \eta_0 + 0,4889(\Phi - \Phi_0) \\ \Phi_0 = 2,0: \eta_0 = (\eta_{0max} + 2,7132 * \eta_{0min})/3,713 \quad (3.25) \\ \quad \eta^* = \eta_0 + 0,106(\Phi - \Phi_0) \\ \Phi_0 = 5,0: \eta^* = \eta_{0max} \text{ (т. е. } A_4 = A_5 = 0) \text{ .} \end{array} \right.$$

На рис. 3.16 плавные переходы изображены пунктирными линиями при $\Phi = 0,5$, $c = 0,4$ и $c = 0,55$.

Аппроксимация по зависимостям (3.24) и (3.25) улучшается, но это ведет к небольшому усложнению расчета структуры пламён.

Таблица 3.3

Результаты аппроксимации пламён в узких интервалах параметра Φ

№ уравн.	A_0	A_1	A_2	A_3	S_0^2
Результаты аппроксимации при $\Phi < 0,5$					
1	9,214	1,729	-14,544	-7,286	0,007
2	5,441	1,821	-15,243	-1,542	0,016
3	-2,883	0,618	-5,950	-7,028	0,004
4	15,565	2,168	-19,450	-8,013	0,009
5	9,055	1,605	-11,242	-1,477	0,014
6	10,826	2,065	-19,261	-1,618	0,019
7	-3,446	1,893	-14,093	-7,564	0,011
8	-7,787	1,825	-14,090	-1,540	0,018
9	-2,062	8,654	-2,023	-9,127	0,008
10	-5,808	7,601	-3,141	-1,748	0,020
11	-4,046	8,765	-1,462	-9,176	0,009
12	3,401	2,482	-1,643	-9,150	0,003*
13	-8,909	7,686	-2,383	-1,753	0,021
14	-1,264	2,329	-2,445	-1,818	0,020
15	1,838	2,504	-1,212	-9,181	0,003
16	-3,637	2,348	-1,873	-1,821	0,021
9	-1,332	1,871	Эталон уравн. 3.8		0,031
Результаты аппроксимации при $0,5 \leq \Phi < 1,0$					
1	5,054	2,351	-9,676	-4,034	0,086
2	3,129	2,452	-10,634	-0,905	0,102
3	-3,924	2,259	-6,220	-4,081	0,086
4	12,478	2,864	-15,960	-4,172	0,077
5	-6,762	2,348	-6,836	-0,912	0,103
6	10,747	2,972	-17,134	-0,932	0,093
7	-2,500	2,732	-10,234	-4,228	0,080

Продолжение табл. 3.3

№ уравн.	A_0	A_1	A_2	A_3	S_0^2
8	-5,358	2,823	-10,965	-0,941	0,098
9	-2,698	4,040	0,099	-4,094	0,0742*
10	-5,008	4,226	-0,441	-0,922	0,083
11	-2,601	4,040	0,076	-4,096	0,0743
12	1,069	2,901	0,349	-4,161	0,076
13	-5,422	4,225	-0,282	-0,923	0,083
14	-1,088	3,013	-0,206	-0,931	0,089
15	1,404	2,902	0,244	-4,162	0,076
16	-1,280	3,013	-0,125	-0,931	0,090
9	-1,332	1,871	эталон уравн. 3.8		0,429
Результаты аппроксимации при $1,0 < \Phi < 2,0$					
1	-4,144	-1,660	9,254	-1,868	0,029
2	-4,820	-1,518	7,949	-0,532	0,043
3	3,943	-1,470	5,205	-1,807	0,035
4	-7,453	-2,366	11,645	-2,037	0,0210*
5	2,169	-1,360	4,500	-0,528	0,041
6	-7,880	-2,150	10,037	-0,565	0,047
7	3,212	-2,268	7,065	-1,943	0,025
8	1,400	-2,093	6,185	-0,552	0,046
9	3,308	-1,658	-1,382	-2,053	0,0214
10	1,862	-1,495	-1,784	-0,567	0,039
11	2,023	-1,653	-0,862	-2,063	0,0218
12	1,742	-2,358	-1,409	-2,074	0,022
13	0,196	-1,481	-1,093	-0,569	0,039
14	0,447	-2,130	-1,821	-0,572	0,046
15	0,438	-2,349	-0,876	-2,085	0,023
16	-1,240	-2,109	-1,113	-0,574	0,046
9	-3,020	1,604	эталон уравн. 3.8		9,920
Результаты аппроксимации при $2,0 \leq \Phi < 5,0$					
1	-1,756	-1,688	6,827	-4,289	0,009
2	-4,704	-1,520	6,828	-1,039	0,012
3	3,507	-1,539	2,866	-4,287	0,007*
4	-3,708	-1,900	7,289	-4,489	0,015
5	0,555	-1,369	2,860	-1,038	0,010
6	-6,632	-1,726	7,348	-1,085	0,016
7	2,283	-1,841	3,361	-4,460	0,013
8	0,592	-1,660	3,360	-1,076	0,014
9	3,544	-0,633	-3,319	-4,471	0,013
10	-0,0147	-0,579	-2,307	-1,081	0,015
11	0,775	-0,639	-1,617	-4,488	0,014
12	3,549	-1,882	-3,075	-4,470	0,014

№ уравн.	A_0	A_1	A_2	A_3	S_0^2
13	-1,056	-0,584	-1,140	-1,085	0,015
14	-0,0283	-1,707	-2,070	-1,080	0,015
15	0,984	-1,902	-1,504	-4,486	0,015
16	-1,772	-1,724	-1,030	-1,083	0,015
9	-3,020	1,604	эталон уравн. 3.8		0,609
Результаты аппроксимации при $5,0 \leq \Phi$					
1	-1,959	-2,046	12,414	-10,766	0,013
2	-8,246	-1,440	11,431	-2,078	0,112
3	4,906	-1,370	3,013	-10,629	0,005
4	-4,055	-2,604	12,778	-11,323	0,018
5	-1,805	-0,842	2,816	-2,069	0,080
6	-9,935	-1,815	11,670	-2,154	0,140
7	3,673	-1,771	3,084	-11,021	0,007
8	-2,693	-1,096	2,864	-2,117	0,094
9	-0,800	-0,0349	3,251	-10,091	0,0017*
10	-7,008	-0,0294	4,458	-2,039	0,040
11	1,478	-0,0285	1,113	-10,065	0,0018
12	4,261	-1,637	-1,805	-10,982	0,006
13	-3,824	-0,0198	1,568	-2,050	0,039
14	-3,743	-1,214	1,100	-2,130	0,104
15	3,147	-2,047	-1,269	-11,158	0,009
16	-3,064	-1,269	0,166	-2,132	0,105
9	-3,020	1,604	эталон уравн. 3.8		1,70

3.3.2. Второй этап расчета усредненной высоты диффузионного пламени

В данном разделе предложена замена сложного диффузионного пламени продуктов газификации окислителя и связующего плоской моделью над всем итоговым сечением смесового топлива. Получены усредненные эффективные высоты диффузионного пламени над горящей поверхностью топлива [207].

Полученные выше уравнения (3.22 ÷ 3.25) для локальных плоских моделей пламени нужно применять для каждого локального соотношения компонентов топлива. В итоге получаем многоуровневое плоское диффузионное пламя, высота которого над каждым локальным соотношением компонентов своя. Если шаг по углу $\Delta\varphi$ взять малым, то таких соотношений будет достаточно много. Можно продолжить усреднение теплового потока и получить единую высоту диффузионного пламени над всем итоговым сечением топлива.

Входные параметры изменялись в пределах:

$$\Psi = 0,05 \div 2,00; \nu = 0,30 \div 2,00; c = 0,10 \div 0,91.$$

Для расчета итоговой эффективной высоты в работах [165] взят шаг по углу $\Delta\varphi = 5^\circ$. Получается $N_0 = 72$ локальных соотношений компонентов. Далее по уравнениям (3.17 и 3.18) для каждой пары входных параметров Ψ и ν суммируются тепловые потоки от локальных плоских пламён и приравниваются к потоку тепла от итогового пламени над всем сечением топлива.

Расчет эффективной высоты η_{ap}^* пламени производится по средним арифметическим размерам топлива:

$$a_{ap} = \left(\sum_{i=1}^{N_0} a_i \right) / N_0, \epsilon_{ap} = \left(\sum_{i=1}^{N_0} b_i \right) / N_0, c = a_{ap} / \epsilon_{ap};$$

а также $\eta_{кв}^*$ по средним квадратичным размерам:

$$a_{кв} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N_0} a_i^2 \right) / N_0}, \epsilon_{кв} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N_0} b_i^2 \right) / N_0}, c = a_{кв} / \epsilon_{кв}.$$

Проверяются уравнения вида (3.19) $\eta^* = const \Phi^{A_1} c^{A_2} \psi^{A_3}$, $\eta^* = const * \exp(A_1 \nu + A_2 c + A_3 \psi)$ или их комбинации, которые сводятся к линейной зависимости (3.20): $y = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3$, где $y = \ln(\eta^*)$, а x_i приведены в табл. 3.1. Всего рассматривается 16 видов уравнений (3.20), табл. 3.1. Наилучшим аппроксимирующим уравнением принимался тот вид, который имел наименьшее отклонение от линейной зависимости по величине дисперсии (3.21).

Получено по 16 уравнений для эффективных высот пламени над окислителем и над связующим (см. табл. 3.4 и 3.5).

Уравнения (3.22 и 3.23) считались как точные, по ним рассчитывались локальные высоты пламён в каждом сечении. Рассмотрено 120 итоговых сечений при разных входных параметрах Ψ и ν . Дисперсии всех аппроксимирующих итоговых уравнений получились практически одинаковые, поэтому выбраны уравнения подобные точным с другими числовыми коэффициентами:

пламя над окислителем ($\Phi > 1$) –

$$\eta_{ap}^* = 8,023 * 10^{-2} \nu^{-0,5075} \exp(2,760c - 0,524\psi), S_0^2 = 1,0757, \quad (3.26)$$

$$\eta_{кв}^* = 3,851 * 10^{-2} \nu^{-0,6294} \exp(3,921c - 0,522\psi), S_0^2 = 1,0736, \quad (3.27)$$

пламя над связующим ($\Phi < 1$) –

$$\eta_{ар}^* = 5,538 * 10^{-2} c^{-0,883} \psi^{-0,1008} \exp(0,5141\Phi), S_0^2 = 0,0365 \quad (3.28)$$

$$\eta_{кв}^* = 4,608 * 10^{-2} c^{-1,548} \psi^{0,1010} \exp(0,6568\Phi), S_0^2 = 0,0378. \quad (3.29)$$

Таблица 3.4

Расчет $\eta_{ар}^*$ по среднеарифметическим параметрам

№ уравн.	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	S ₀ ²
Пламя над окислителем					
1	1,4347	-3,8014	0,1566	-0,5243	1,0739
2	0,7351	-3,8014	0,1566	-0,3648	0,8755
3	-2,5229	2,7601	-0,5075	-0,5243	1,0757
4	-1,8647	-2,0653	0,1067	-0,5243	1,0737
5	-3,2225	2,7601	-0,5075	-0,3648	0,8751
6	-2,5643	-2,0653	0,1067	-0,3648	0,8751
7	-1,0779	-0,6282	-0,1212	-0,5243	1,0757
8	-1,7775	-0,6282	-0,1212	-0,3648	0,8786
9	0,3915	-1,7025	-0,0679	-0,5243	1,0765
10	-0,3081	-1,7025	-0,0679	-0,3648	0,8800
11	-0,6693	0,1682	-0,5306	-0,5243	1,0754
12	-1,4015	-1,3428	-0,0058	-0,5243	1,0756
13	-1,3689	0,1682	-0,5306	-0,3648	0,8781
14	-2,1012	-1,3428	-0,0058	-0,3648	0,8784
15	-0,7531	-0,2831	-0,3921	-0,5243	1,0753
16	-1,4527	-0,2831	-0,3921	-0,3648	0,8780
Пламя над горючим					
1	-1,9223	-0,6352	-0,1119	-0,1292	0,0382
2	-2,9772	-0,6352	0,1119	-0,1008	0,0364
3	-4,2425	2,3064	0,0462	-0,1292	0,0382
4	-2,5275	-0,4841	0,1093	-0,1292	0,0381
5	-4,4137	2,3064	-0,0462	-0,1008	0,0365
6	-2,7084	-0,4841	-0,1093	-0,1008	0,0364
7	-2,0025	1,7390	-0,0367	-0,1292	0,0382
8	-2,1738	1,7390	-0,0367	-0,1008	0,0365
9	-1,9428	-0,6985	0,4370	-0,1292	0,0382
10	-2,1140	-0,6985	0,4370	-0,1008	0,0365
11	-4,1270	2,1088	-0,0592	-0,1292	0,0382
12	-2,7223	-0,8830	0,5141	-0,1292	0,0382
13	-4,2982	2,1088	-0,0592	-0,1008	0,0365
14	-2,8936	-0,8830	0,5141	-0,1008	0,0365
15	-2,0511	1,7472	-0,0605	-0,1292	0,0382
16	-2,2223	1,7472	-0,0605	-0,1008	0,0365

Таблица 3.5

Расчет $\eta_{\text{КВ}}^*$ по среднеквадратичным параметрам

№ уравн.	A_0	A_1	A_2	A_3	S_0^2
Пламя над окислителем					
1	1,7387	-4,4107	0,2205	-0,5222	1,0729
2	1,0422	-4,4107	0,2205	-0,3633	0,8782
3	-3,2569	3,9213	-0,6294	-0,5222	1,0736
4	-2,0809	-2,3852	0,1598	-0,5222	1,0725
5	-3,9534	3,9213	-0,6294	-0,3633	0,8795
6	-2,7774	-2,3852	0,1598	-0,3633	0,8775
7	-0,1899	1,2884	-0,4349	-0,5222	1,0748
8	-0,8864	1,2884	-0,4349	-0,3633	0,8815
9	-0,1628	-0,3278	-0,2713	-0,5222	1,0757
10	-0,8593	-0,3278	-0,2714	-0,3633	0,8829
11	-0,8442	0,4933	-0,6095	-0,5222	1,0734
12	-0,8561	-0,6753	-0,1608	-0,5222	1,0752
13	-1,5407	0,4933	-0,6095	-0,3633	0,8791
14	-1,5526	-0,6753	-0,1608	-0,3633	0,8807
15	-0,4775	0,1676	-0,5581	-0,5222	1,0735
16	-1,1740	0,1676	-0,5581	-0,3633	0,8794
Пламя над горючим					
1	-1,8227	-0,7614	0,1193	-0,1295	0,0395
2	-1,9943	-0,7614	0,1193	0,1010	0,0378
3	-4,9624	3,1715	-0,0800	-0,1295	0,0396
4	-2,5601	-0,5816	0,1164	-0,1295	0,0395
5	-5,1341	3,1715	-0,0800	-0,1010	0,0379
6	-2,7318	-0,5816	0,1164	-0,1010	0,0378
7	-1,8713	2,4514	-0,0707	-0,1295	0,0396
8	-2,0429	2,4514	-0,0707	-0,1010	0,0379
9	-1,3292	-1,5138	0,5871	-0,1295	0,0396
10	-1,5008	-1,5138	0,5871	-0,1010	0,0379
11	-4,6417	2,6959	-0,0907	-0,1295	0,0396
12	-2,9058	-1,5476	0,6568	-0,1295	0,0396
13	-4,8133	2,6959	-0,907	-0,1010	0,0379
14	-3,0775	-1,5476	0,6568	0,1010	0,0378
15	-1,9846	2,2624	-0,0946	-0,1295	0,0396
16	-2,1562	2,2624	-0,0946	-0,1010	0,0379

Полученные уравнения должны применяться как для итогового сечения, так и для локальных соотношений. Однако расчеты по уравнениям (3.26÷3.29) сильно отличаются от точных для локальных соотношений ингредиентов, что видно из табл. 3.6 для пламён η_{ap}^* над окислителем при постоянстве двух входных параметров: $\nu = 1,0$,

$\Psi = 0,05$. С увеличением локального соотношения окислителя и горючего (параметра c) различие увеличивается. Необходимо поправить зависимость $\eta^* = f(c)$.

Анализ показывает, что $\ln k$ (табл. 3.6) прямо пропорционален c : $\ln k = 1,0014 + 3,2859c$ или $\eta^* = \eta_3^* * \exp(3,2859c)$ (3.30), т. е. $\eta^* = const * \exp(3,286c + 2,760c) = const * \exp(6,046c)$.

Этот сомножитель 6,046 совпадает с уравнением (3.22). Различие между точным (η_1^* по уравн. 3.22, табл. 3.6) и уточненным (уточнение η_3^* , табл. 3.6) значениями эффективной высоты не превышает 0,01%. Это видно из табл. 3.6 при сравнении расчетов по уравнению (3.22) с уточненным расчетом η_3^* .

Аналогично по двум крайним точкам уточняются другие коэффициенты уравнений (3.26 и 3.29). Следовательно, методику уточнения коэффициентов в уравнении плоского пламени можно применить для итогового сечения.

Таблица 3.6

Итоговые эффективные высоты диффузионных пламён

c	0,1	0,3	0,5	0,7
η_1^* по уравн. 3.22	0,05255	0,17610	0,59008	1,97723
η_2^* по уравн. 3.26	0,1030	0,17889	0,31068	0,53958
$k = \eta_1^* / \eta_2^*$	0,51025	0,98444	1,89931	3,66438
$\ln k$	-0,6729	-0,0157	0,64149	1,29866
$\ln k$ по уравн. 3.30	-0,6728	-0,0156	0,64155	1,29873
Уточнение η_3^*	0,05256	0,17611	0,59011	1,97737

Проведена аппроксимация по 88 пламён над окислителем и над связующим. Параметры $s(x_1)$ и $\nu(x_2)$ (или Φ), тесно связанные величины, во всех уравнениях A_1 и A_2 получаются также связанными (см. табл. 3.7), поэтому дополнительно уточнялись искомые коэффициенты по трем равноудаленным точкам пламени уравнениями типа:

$$\eta_i^* = A + B * x_i + C * x_i, \text{ где } i = 1, 2, 3. \quad (3.31)$$

Коэффициенты определялись по формулам:

$$B = \frac{(\eta_1^* - \eta_3^*) * (x_{21} - x_{22}) - (\eta_1^* - \eta_2^*) * (x_{21} - x_{23})}{(x_{11} - x_{13}) * (x_{21} - x_{22}) - (x_{11} - x_{12}) * (x_{21} - x_{23})},$$

$$C = \frac{(\eta_1^* - \eta_3^*) * (x_{11} - x_{12}) - (\eta_1^* - \eta_2^*) * (x_{11} - x_{13})}{(x_{11} - x_{12}) * (x_{21} - x_{23}) - (x_{11} - x_{13}) * (x_{21} - x_{22})}.$$

Некоторые итоги аппроксимации приведены в табл. 3.7 и 3.8.

Наилучшую аппроксимацию или минимальную дисперсию имеют уравнения при расчете по среднеарифметическим параметрам: пламя над окислителем ($\Phi > 1$):

$$\langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle = 2,4924 * c^{-0,2831} * \Phi^{-1,3256} * e^{-3,517*\psi}; \quad (3.32)$$

пламя над связующим ($\Phi < 1$):

$$\langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle = 7,8674 * 10^{-3} * \nu^{0,629} * \psi^{-0,8795} * e^{2,3064*c}, \quad (3.33)$$

дисперсии которых соответственно равны $9,22*10^{-07}$ и $9,16*10^{-06}$.

Наилучшие уравнения при расчете по среднеквадратичным параметрам:

пламя над окислителем ($\Phi > 1$):

$$\langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle = 0,4121 * c^{1,331} * \nu^{-1,0025} * \psi^{-0,3633}; \quad (3.34)$$

пламя над связующим ($\Phi < 1$):

$$\langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle = 0,1296 * c^{2,4514} \nu^{0,4795} * \psi^{-0,8795}, \quad (3.35)$$

дисперсии которых соответственно равны $0,01005 \div 5,11*10^{-05}$ и $3,095 * 10^{-06} \div 8,001 * 10^{-05}$

Расчет по среднеарифметическим параметрам топлива по дисперсии является более точным, поэтому эффективную высоту плоского диффузионного пламени над всем сечением топлива следует рассчитывать по уравнениям (3.32) и (3.33).

Таблица 3.7

Уточнение коэффициентов B и C в урavn. (3.26 и 3.28).

Расчет по среднеарифметическим параметрам топлива

Пламя над связующим, $\Phi < 1$					
Расчет по урavn. (3.23) S_0^2		Расчет по урavn. (3.28) S_0^2		Расчет по урavn. (3.33) S_0^2	
0,0408		$e^{-0,1292*\psi}$	$0,03813 \div 0,03818$	$e^{-0,1292*\psi}$	$1,880*10^{-6} \div 9,303*10^{-5}$
		$! \psi^{-0,1008}$	$0,03642 \div 0,03648$	$! \psi^{-0,8795}$	$3,095 * 10^{-6} \div 8,001 * 10^{-5}$
$c^{-1,329} * e^{4,195*\Phi}$	0,0408	$e^{-0,6352*c} * e^{0,1119*\nu}$	$0,03642 \div 0,03813$	$e^{-0,6352*c} * e^{0,1119*\nu}$	$6,987*10^{-5} \div 8,617*10^{-5}$
		$e^{2,3064*c} * \nu^{-0,0462}$	$0,03647 \div 0,03818$	$! e^{2,3064*c} * \nu^{0,6290}$	$2,184*10^{-6} \div 9,158*10^{-6}$

Окончание табл. 3.7

		$c^{-0,4841} *$ $e^{0,1093*\nu}$	0,03642÷ 0,03813	$c^{-0,4841} *$ $e^{-0,1093*\nu}$	$8,001*10^{-5} \div$ $8,618*10^{-5}$
		$c^{1,7390} *$ $\nu^{-0,0367}$	0,03648÷ 0,03818	$c^{1,7390} *$ $\nu^{0,6373}$	$1,880*10^{-6} \div$ $8,490*10^{-6}$
		$e^{-0,6985*c} *$ $e^{0,4370*\Phi}$	0,03646÷ 0,03817	$e^{-0,6985*c} *$ $e^{0,4370*\Phi}$	$7,640*10^{-5} \div$ $9,303*10^{-5}$
		$e^{2,1089*c} *$ $\Phi^{-0,0592}$	0,03647÷ 0,03817	$e^{2,1089*c} *$ $\Phi^{-0,0592}$	$7,479*10^{-5} \div$ $9,133*10^{-5}$
		$! c^{-0,8830} *$ $e^{0,5141*\Phi}$	0,03646÷ 0,03816	$c^{-0,8830} *$ $e^{0,5141*\Phi}$	$3,095*10^{-6} \div$ $9,281*10^{-5}$
		$c^{1,7472} *$ $\Phi^{-0,0605}$	0,03648÷ 0,03818	$c^{1,7472} *$ $\Phi^{-0,0605}$	$7,532*10^{-5} \div$ $9,119*10^{-6}$
Пламя над окислителем, $\Phi > 1$					
Расчет по уравн. (3.22) S_0^2		Расчет по уравн. (3.26) S_0^2		Расчет по уравн. (3.32) S_0^2	
$e^{-3,517*\psi}$	0,0227	$! e^{-0,5243*\psi}$	1,0737 ÷ 1,0765	$! e^{-3,517*\psi}$	$9,218*10^{-7} \div$ $3,002*10^{-2}$
		$\psi^{-0,3648}$	0,8751 ÷ 0,8800	$\psi^{-0,3648}$	$9,663 * 10^{-3} \div$ $1,267 * 10^{-2}$
$e^{6,046*c} *$ $\nu^{-1,356}$	0,0227	$e^{-3,8014*c} *$ $e^{0,1566*\nu}$	0,8755 ÷ 1,0739	$e^{-3,8014*c} *$ $e^{-0,1566*\nu}$	$4,058*10^{-5} \div$ $9,682*10^{-3}$
		$! e^{2,7601*c} *$ $\nu^{-0,5075}$	0,8786 ÷ 1,0757	$e^{2,7601*c} *$ $\nu^{-0,9454}$	$4,990*10^{-6} \div$ $9,692*10^{-2}$
		$c^{-2,0653} *$ $e^{0,1067*\nu}$	0,8751 ÷ 1,0737	$c^{-2,0653} *$ $e^{-0,3323*\nu}$	$3,759*10^{-5} \div$ $1,261*10^{-2}$
		$c^{-0,6282} *$ $-0,1212$ ν	0,8786÷ 1,0757	$c^{-0,6282} *$ $\nu^{-0,5654}$	$2,440*10^{-5} \div$ $9,663*10^{-3}$
		$e^{-1,7025*c} *$ $e^{-0,0679*\Phi}$	0,8800 ÷ 1,0765	$e^{-1,7025*c} *$ $e^{-0,0679*\Phi}$	$3,002*10^{-3} \div$ $1,119*10^{-2}$
		$e^{0,1682*c} *$ $\Phi^{-0,5306}$	0,8781 ÷ 1,0754	$e^{0,1682*c} *$ $\Phi^{-0,5306}$	$2,934*10^{-3} \div$ $1,117*10^{-2}$
		$c^{-1,3428} *$ $e^{-0,0058*\Phi}$	0,8784 ÷ 1,0756	$c^{-1,3428} *$ $e^{-0,6356*\Phi}$	$1,009*10^{-5} \div$ $8,516*10^{-3}$
		$c^{-0,2831} *$ $\Phi^{-0,3921}$	0,8780 ÷ 1,0753	$! c^{-0,2831} *$ $\Phi^{-1,3256}$	$9,218*10^{-7} \div$ $1,266*10^{-2}$

Таблица 3.8

Уточнение коэффициентов B и C в уравн. (3.27 и 3.29).

Расчет по среднеквадратичным параметрам топлива

Пламя над связующим, $\Phi < 1$					
Расчет по уравн. (3.23) S_0^2		Расчет по уравн. (3.29) S_0^2		Расчет по уравн. (3.35) S_0^2	
$\psi^{-0,8795}$	0,0408	$e^{-0,1295*\psi}$	0,03954 ÷ 0,03961	$e^{-0,1295*\psi}$	$5,633*10^{-6} \div$ $3,760*10^{-4}$
		$! \psi^{-0,1010}$	0,03781 ÷ 0,03788	$! \psi^{-0,8795}$	$5,110 * 10^{-5} \div$ $6,434 * 10^{-5}$
$c^{-1,329} * e^{4,195*\Phi}$	0,0408	$e^{-0,7614*c} * e^{0,1193*\nu}$	0,03781 ÷ 0,03954	$e^{-0,7614*c} * e^{0,1193*\nu}$	$5,337*10^{-5} \div$ $3,760*10^{-4}$
		$e^{3,1715*c} * \nu^{-0,0800}$	0,03787 ÷ 0,03960	$e^{3,1711*c} * \nu^{0,4634}$	$2,670*10^{-5} \div$ $5,408*10^{-5}$
		$c^{-0,5816} * e^{0,1164*\nu}$	0,03781 ÷ 0,03954	$c^{-0,5816} * e^{0,1164*\nu}$	$5,331*10^{-5} \div$ $3,754*10^{-4}$
		$e^{2,4514} * \nu^{-0,0707}$	0,03788 ÷ 0,03961	$! c^{2,4514} * \nu^{0,4713}$	$2,466*10^{-5} \div$ $5,110*10^{-5}$
		$e^{-1,5138*c} * e^{0,5871*\Phi}$	0,03785 ÷ 0,03958	$e^{-1,5138*c} * e^{0,5871*\Phi}$	$6,434*10^{-5} \div$ $9,816*10^{-5}$
		$e^{2,6959*c} * \Phi^{-0,0907}$	0,03786 ÷ 0,03959	$e^{2,6959*c} * \Phi^{-0,0907}$	$5,946*10^{-5} \div$ $9,250*10^{-5}$
		$! c^{-1,5476} * e^{0,6568*\Phi}$	0,03785 ÷ 0,03958	$c^{-1,5475} * e^{0,6568*\Phi}$	$5,633*10^{-6} \div$ $6,366*10^{-5}$
$c^{2,2624} * \Phi^{-0,0946}$	0,03787 ÷ 0,03960	$c^{2,2624} * \Phi^{-0,0946}$	$6,046*10^{-5} \div$ $9,358*10^{-5}$		
Пламя над окислителем, $\Phi > 1$					
Расчет по уравн. (3.22) S_0^2		Расчет по уравн. (3.27) S_0^2		Расчет по уравн. (3.34) S_0^2	
$e^{-3,517*\psi}$	0,0227	$! e^{-0,5222*\psi}$	1,0725 ÷ 1,0757	$e^{-0,5222*\psi}$	0,01400 ÷ 0,01473
		$\psi^{-0,3633}$	0,8793 ÷ 0,8829	$! \psi^{-0,3633}$	0,01005 ÷ 0,01213
$e^{6,046*c} * \nu^{-1,356}$	0,0227	$e^{-4,4107*c} * e^{0,2205*\nu}$	0,8782 ÷ 1,0729	$e^{-4,4107*c} * e^{0,2205*\nu}$	0,01213 ÷ 0,01470
		$! e^{3,9213*c} * \nu^{-0,6294}$	0,8795 ÷ 1,0736	$e^{3,9213*c} * \nu^{-1,1666}$	0,01006 ÷ 0,01400
		$c^{-2,3852} * e^{0,1598*\nu}$	0,8775 ÷ 1,0725	$c^{-2,3852} * e^{0,1600*\nu}$	0,01212 ÷ 0,01469
		$c^{1,2884} * \nu^{-0,4349}$	0,8815 ÷ 1,0748	$! c^{1,3310} * \nu^{-1,0025}$	0,01005 ÷ 0,01173

Окончание табл. 3.8

	$e^{-0,3278*c_*}$	0,8829	$e^{-0,3278*c_*}$	0,01217 ÷
	$e^{-0,2713*\Phi}$	÷ 1,0757	$e^{-0,2713*\Phi}$	0,01472
	$e^{0,4933*c_*}$	0,8791	$e^{0,4933*c_*}$	0,01214 ÷
	$\Phi^{-0,6095}$	÷ 1,0734	$\Phi^{-0,6095}$	0,01355
	$c^{-0,6753}$	0,8807 ÷	$c^{-0,6753}$	0,01216 ÷
	$e^{-0,1608*\Phi}$	1,0752	$e^{-0,1608*\Phi}$	0,01472
	$c^{0,1676}$	0,8794 ÷	$c^{0,1675}$	0,01214 ÷
	$\Phi^{-0,5581}$	1,0735	$\Phi^{-0,5581}$	0,01470

Диффузионное пламя над сечением смесового топлива частично расположено над окислителем и частично над связующим. Расчет показывает, что распределение пламён зависит от стехиометрического соотношения компонентов v . В табл. 3.9 показано, сколько пламён расположено над основными ингредиентами топлива из $N_0 = 72$ локальных соотношений в каждом сечении топлива.

В соответствии с табл. 3.9 доля тепла Q_{FDO} , которая выделяется в диффузионном пламени и доходит теплопроводностью до поверхности окислителя, равна

$$q_{ок}^{диф} = Q_{FDO} k_v \exp\left(-\frac{\bar{m}_T c_p}{\lambda_r} \langle b \rangle \langle \eta_{диф}^* \rangle\right); \quad (3.36)$$

доля тепла, которая доходит до связующего:

$$q_{св}^{диф} = Q_{FDO} (1 - k_v) \exp\left(-\frac{\bar{m}_T c_p}{\lambda_r} \langle b \rangle \langle \eta_{диф}^* \rangle\right), \quad (3.37)$$

$$\text{где } k_v = 0,2623 + 0,3183 \ln v; \quad k_v \geq 0; \quad (3.38)$$

\bar{m}_T – массовая скорость горения топлива, c_p – удельная теплоемкость газовой фазы при изобарическом процессе, $\langle b \rangle$ – средний арифметический размер топлива в итоговом сечении.

Таблица 3.9

Доля диффузионных пламён в сечении,
расположенных над окислителем N_2

v	$\ln v$	Пламя над связкой $\Phi < 1, N_1$	Пламя над окислителем $\Phi > 1, N_2$	$k_v = N_2 / N_0$
0,30	-1,204	72	0	0
0,50	-0,693	69	3	0,042
0,70	-0,357	62	10	0,139
0,90	-0,105	56	16	0,222
1,11	0,104	52	20	0,278
1,25	0,223	48	24	0,333
1,50	0,405	42	30	0,417
2,00	0,693	33	39	0,542

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Один опыт я ставлю выше, чем тысячу мнений,
рожденных только воображением.

Михаил Ломоносов

Смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ) – многокомпонентная гетерогенная грубодисперсная высоконаполненная взрывчатая система, состоящая из окислителя, связующего-горючего (ГСВ) и специальных добавок (энергетических, технологических и эксплуатационных). Смесевое топливо получается путем механического смешения компонентов с последующим превращением в моноблок, способный к закономерному горению [23].

В работе [160] рассмотрено моделирование горения СТРТ. При горении одним из основных процессов является высокотемпературное разложение ингредиентов топлива, поэтому для расчета скорости горения топлива необходимо знать кинетические параметры разложения всех компонентов смесевой системы.

4.1. Высокотемпературное разложение конденсированных систем

Химическая кинетика – учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания процесса во времени [222]. Существует три подхода к решению задач химической кинетики: физико-химический, естественно-механический и формально-кинетический [41, 54].

В первом подходе за основу берется элементарный акт химического превращения веществ, во втором рассматривается движение контравариантного вектора состава реагирующей системы в многомерном фазовом пространстве химических реакций. В рамках первого подхода возникают принципиальные трудности при решении уравнений Шредингера даже для относительно простых систем, для получения экспериментально наблюдаемых зависимостей подход малопродуктивен.

Второй подход позволяет достаточно просто получать важные общие закономерности, однако он весьма условен и сугубо формален.

Хотя формально-кинетический подход также формален и оторван от реальной физико-химической основы процесса взаимодействия на микроуровне, однако в этом подходе на основе предполагае-

мого механизма реакций находится уравнение для расчета экспериментально наблюдаемой скорости химического взаимодействия.

Скорость химической реакции пропорциональна функции, зависящей от глубины разложения вещества ε , которая имеет общий вид [166]:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon^m (1 - \varepsilon)^n [-\ln(1 - \varepsilon)]^l,$$

где m , n , l – порядки реакций для простых элементарных стадий химического превращения.

Для кинетических исследований можно использовать любой параметр, количественно связанный с глубиной разложения ε . Однако на практике наибольшее применение нашли методы по измерению выделения газообразного продукта, убыли веса и теплового эффекта реакции [104, 141, 191, 193].

Существуют два подхода для исследования кинетики термического разложения конденсированных веществ: в первом случае измеряется изменение какого-либо параметра во времени при постоянной температуре – изотермический способ, во втором – температура изменяется по заданному закону, чаще по линейному – неизотермический способ.

Изотермический эксперимент дает корректную и однозначную информацию о кинетических параметрах процесса, но требует значительного времени. Следует отметить, что в высокотемпературной области часто неприменимы классические изотермические методы, и поэтому для выявления закономерностей высокотемпературного термического разложения целесообразно применять макроскопические неизотермические методы.

Неизотермический эксперимент несет большую информацию о кинетических закономерностях, но требует сложной обработки полученных результатов [6, 108, 141, 193].

Смесевые системы отличаются высокой экзотермичностью и способностью к интенсивной генерации газообразных продуктов термораспада, поэтому для исследования кинетики термического разложения этих веществ наиболее информативными будут методы, позволяющие регистрировать выделяемое тепло и газ [104, 191, 193].

К таким методам относится дифференциальная сканирующая калориметрия, когда регистрируется энергия, необходимая для установления нулевой разности температур между образцом и эталоном, помещенных в идентичных, одинаковых условиях при нагревании [33].

Термогравиметрия – метод замера веса образца при постоянной или переменной температуре, при этом получают первую производ-

ную изменения веса во времени как функцию времени или, при программировании температуры, как функцию температуры. Метод широко распространен, но он относительно инерционен и требует больших навесок образца.

Метод линейного пиролиза – это метод, наиболее приближенный к реальным условиям горения [139, 219, 220]. Исследуется перемещение фронта разложения вещества под действием нагретой пластины, горячего газа или лучистого потока. При этом в образце реализуется распределение температуры от температуры поверхности пиролиза до начальной.

Термическая хроматография [141] позволяет непрерывно измерять и регистрировать скорость газовой выделенности образца с последующим газохроматографическим анализом. Возможность применения микроскопических навесок делает этот метод наиболее привлекательным для высокотемпературных исследований [19, 148].

Способ, при котором у входа в хроматографическую колонку в токе газа-носителя происходит быстрый нагрев и пиролиз образца, называют пиролитической газовой хроматографией [13, 14, 19]. Среди различных методов пиролиза можно отметить печной метод, при котором образец нагревается от печи [230].

Методы математической обработки кинетических экспериментов весьма разнообразны в зависимости от способа получения информации и цели исследования [50, 132, 193]. Оценка точности экспериментов производится общепринятыми способами [58, 176].

Для определения давления насыщенных паров существует довольно большое количество различных методов, наиболее подробный анализ которых проведен в монографии [117].

По работам [73, 117, 218] эти методы классифицируются следующим образом: статические методы, метод точек кипения – методы высокого давления и методы низкого давления: динамический метод, методы Ленгмюра, Кнудсена и изотопного обмена.

Предполагая давление насыщенных паров топливных смесей более чем 10^3 Н/м², для исследования компонентов СТРТ возможно использовать только методы высокого давления.

Метод точек кипения основан на том, что, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, создаваемому инертным газом, происходит закипание жидкости и резко возрастает скорость испарения. В этом методе исследуемое вещество непосредственно соприкасается с инертным газом, создающим внеш-

нее компенсационное давление. Требуется применение весьма чистого инертного газа. За счет диффузии паров в инертном газе, особенно при высоких температурах, конденсации паров и скопления конденсата на «холодных» частях установки может произойти изменение концентрации равновесного пара, то есть произойдет завышение опытных данных по температуре или занижение по давлению.

Наибольшее распространение получили статические методы исследования давления насыщенного пара, при котором система, находящаяся в замкнутом объеме, приводится в термическое равновесие. После в ней измеряют давление и температуру. Среди этих методов чаще всего употребляются методы с использованием нуль-индикатора, который отделяет замкнутую систему с исследуемой средой и её паром от системы регулирования и измерения внешнего компенсационного давления.

В качестве нуль-индикатора могут быть применены жидкостные U-образные манометры, мембраны, сильфоны и т. д. Возможны два способа осуществления метода измерения, когда нуль-индикатор находится в области высоких температур и когда он вынесен в область умеренных температур. Точность статических методов, использующих нуль-индикатор, сильно зависит от способа определения отклонения индикатора от нулевого положения.

4.2. Экспериментальная установка для исследования кинетики термического разложения веществ

Установка для исследования кинетики термического разложения веществ разработана на базе отечественного газового хроматографа ЛХМ-80. На рис. 4.1 показан внешний вид установки, её газовая схема приведена на рис. 4.2.

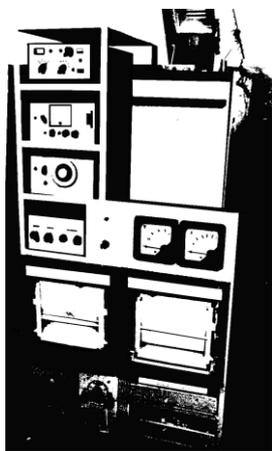


Рис. 4.1. Общий вид установки по изучению терморазложения веществ

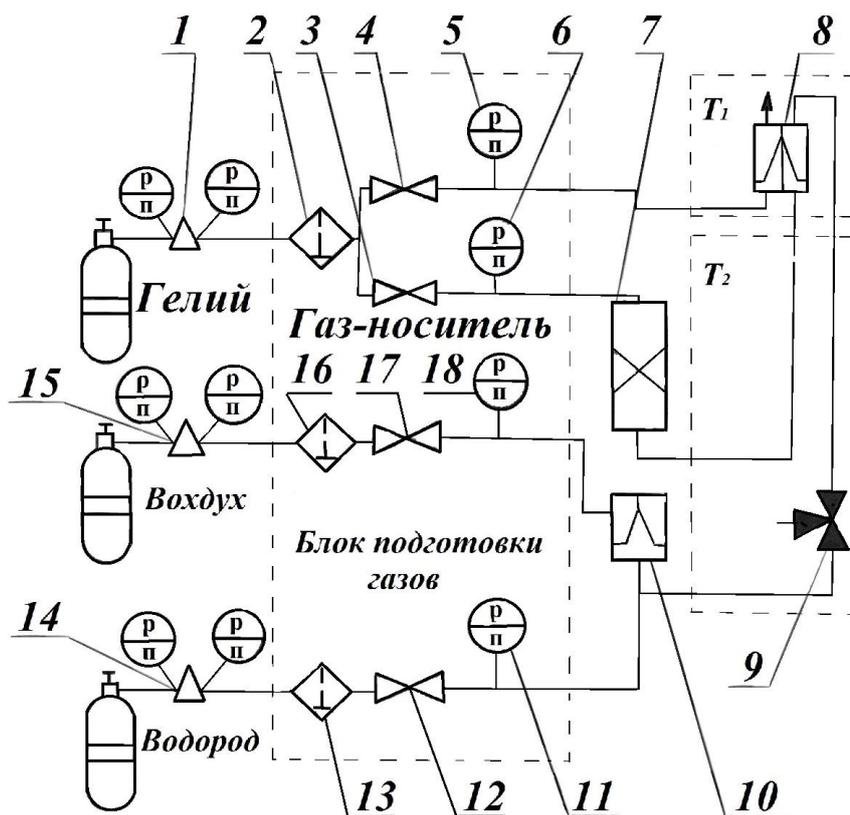


Рис. 4.2. Газовая схема установки для исследования кинетики термического разложения веществ

Газы из газовых баллонов через редукторы высокого давления 1, 14, 15 подаются в блок подготовки газов хроматографа для установки и поддержания заданных расходов. Здесь они проходят через фильтры-влагопоглотители 2, 13, 16. Расход газов регулируется игольчатыми вентилями 3, 4, 12, 17 и измеряется манометрами низкого давления 5, 6, 11, 18. Газ-носитель делится на два потока. Расходы обеих частей устанавливаются одинаковыми. Один поток поступает в сравнительную камеру детектора по теплопроводности 8, а затем выходит в атмосферу. Второй поток сначала поступает в пиролизическую ячейку 7, где происходит пиролиз исследуемого вещества, а затем продукты газификации переносятся газом-носителем в рабочую ячейку детектора 8.

Принцип действия детектора по теплопроводности основан на сравнении теплопроводностей чистого газа-носителя и бинарной смеси газа-носителя с компонентами анализируемого вещества. Различие в теплопроводности сравниваемых потоков приводит к разбалансу моста детектора и появлению электрического сигнала. Величина сигнала детектора пропорциональна мольной доли продуктов газификации исследуемого вещества в газе-носителе [132]. Таким образом, ка-

тарометр фиксирует суммарное количество летучих веществ продуктов разложения, проходящих через него в каждый момент времени. Следовательно, суммарная скорость газовой выделенности при термическом разложении преобразуется в электрический сигнал детектора по теплопроводности, который подается на самопишущий потенциометр КСП4-909.

В случае необходимости газ-носитель переносит исследуемую смесь в пламенно-ионизационный детектор 10. Дополнительные газы, необходимые для работы детектора, подаются прямо из блока подготовки газов.

Принцип действия детектора ионизации в пламени основан на ионизации в пламени органических веществ, что вызывает изменение электропроводности водородо-воздушного пламени. В хроматографе на детекторной крышке устанавливаются два детектора, работающих по дифференциальной схеме, так что суммарный сигнал равен разности ионных токов. Так как в один детектор поступает чистый газ-носитель, то величина сигнала пропорциональна скорости поступления горючих компонентов в рабочий детектор.

Пламенно-ионизационный детектор не фиксирует негорючие компоненты, например, такие как CO , CO_2 , H_2O и т. д., но его чувствительность на три порядка выше, чем катарометра [37, 58, 94], поэтому вентиль 9 отбирает только часть потока бинарной смеси. Для предотвращения конденсации паров в соединительных трубках их делают короткими. Кроме этого трубки между пиролизической ячейкой и детекторами помещены в термостаты катарометра T_1 и колонок T_2 , в которых во время проведения эксперимента поддерживается постоянная, наперед заданная температура.

При проведении эксперимента образец помещается в «лодочку» из платиновой фольги или из термостойкого стекла. «Лодочка» прикрепляется к концу штока, представляющего собой термопарный кабель с хромель-алюмелевыми или хромель-копелевыми жилами. Выбор термопары производится в зависимости от диапазона температур, в котором происходит термораспад образца. Диаметр термопарных жил кабеля составляет 0,06 мм. Спай термопары помещается внутрь образцов. С помощью штока образец вводится в реакционную камеру в область контролируемых температур.

Реакционная камера изготовлена из термостойкого стекла, помещается в пиролизическую ячейку, уплотняется снизу в термостате колонок хроматографа и сверху за пределами печи прокладкой из си-

ликоновой резины. Во время эксперимента газ-носитель проходит реакционную камеру сверху вниз, обдувает «лодочку» с исследуемым веществом и уносит продукты газификации в катарометр. При смене образца шток с «лодочкой» поднимается выше реакционной камеры и выход газа перекрывается трехходовым краном.

На рис. 4.3 приведена схема регулирования и поддержания температуры печи, а также замера температуры образца при разложении. Термопарой, помещенной в горячую зону внутри печи, подается сигнал на потенциометр КВП-1-503, который при достижении в печи заданной температуры включает обмотку реле P_1 . Kontakтами K_1 реле размыкается электрическая цепь печи. Мощность, подаваемая на печь, регулируется ЛАТРОм L_1 .

Термопара, помещенная в образец, последовательно соединена с «нулевым спаем», т. е. с другой термопарой, спай которой постоянно находится при температуре тающего льда $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следовательно, на выходе связки термопар генерируется термо-ЭДС, пропорциональная температуре образца. Сигнал подается на самопишущий потенциометр КСП4-909 через делитель сигнала. Для контроля температуры и масштаба записи самописца переключателем Π_2 термо-ЭДС подается на короткое время на цифровой вольтметр Щ4310 и замеряется им в милливольтках.

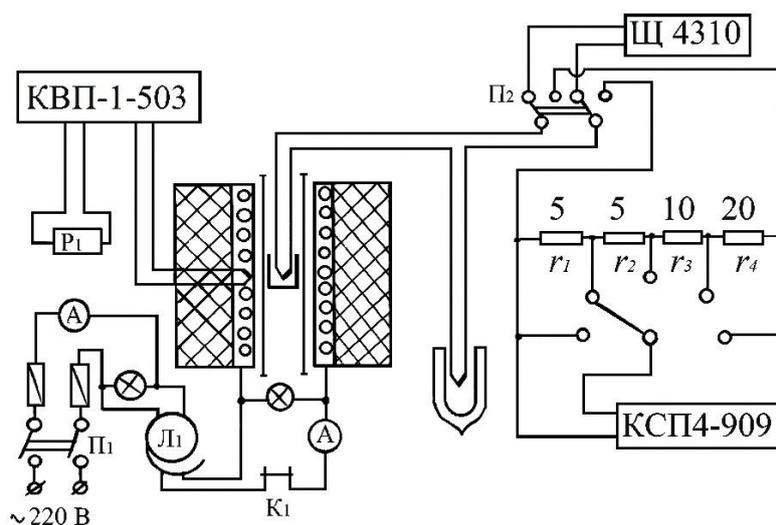


Рис. 4.3. Схема регулирования и замера температуры печи

Температура в пиролизической ячейке поддерживается постоянной или изменяется по линейному закону с заданной скоростью, темп нагрева может принимать значения от 1 до 25 К/мин.

При исследовании кинетики реакций термического разложения исследуемых веществ важным вопросом является равномерность распределения температуры по сечению образца. Известно [18], что при ламинарном течении газа с достаточной для практики точностью температурное поле можно считать равномерным, если критерий $Bi \leq 0,1$. Расчет, проведенный при ламинарном течении в реакционной камере для аналогичных значений теплопроводности, размерах реакционной камеры и образцов, дает в результате значение $Bi = 0,05$, подтверждающее равномерное распределение температуры в образце.

Согласно работе [2], при исследовании полимерных образцов целесообразно делать навески одной формы массой 1 мг и более. По данным [144], при навеске 2 мг отклонение массы на 50% мало влияет на состав продуктов разложения.

Выбор размера и массы образца обусловлен рядом факторов:

1) для обеспечения высокой воспроизводимости в серии опытов с одинаковыми модельными композициями масса и размер образцов должны быть одинаковыми;

2) масса и размер образцов должны быть по возможности минимизированы для обеспечения быстрого прогрева в эксперименте, а также для предотвращения саморазогрева и самовоспламенения за счет экзотермических реакций;

3) образец должен сохранять макроструктуру и компонентный состав исходного вещества;

4) масса образца должна быть достаточной для обеспечения генерации газа при термораспаде, превышающей порог чувствительности детекторов.

Принимая во внимание перечисленные факторы и рекомендации, в экспериментах навески образцов выбирались от 0,3 мг до 3,0 мг.

При термическом разложении смесевых систем могут наблюдаться последовательные и параллельные реакции и их комбинации, то есть процесс разложения может быть многостадийным. Для разделения стадий реакций в неизотермическом эксперименте проводится предварительная серия опытов при разных скоростях нагрева образцов. В результате предварительного исследования определяется темп нагрева, при котором происходит наиболее полное разделение стадий термораспада данной серии образцов.

Кинетика термического разложения по скорости тепловыделения исследована на микрокалориметре типа Кальве ДАК1-1А. Действие калориметра основано на измерении величины интегрального те-

плогового потока, идущего от ампулы с исследуемым веществом через дифференциально включенные термобатареи к массивному центральному блоку микрокалориметра, и сравнения этого потока с подобным потоком от эталонного образца. Замеряемые скорости тепловыделения лежат в интервале от 10^{-6} Вт до 0,5 Вт, диапазон рабочих температур от комнатной до 300 °С. Эксперимент проводился в проточной ячейке в токе инертного газа. Масса образцов – 4÷6 мг. В результате проведенного эксперимента на самописец прибора подается сигнал, пропорциональный скорости тепловыделения исследуемого вещества или мгновенной скорости терморазложения.

4.3. Определение давления насыщенных паров пластификаторов

Для увеличения пластичности смесового топлива применяются специальные добавки, которые называются пластификаторами. При этом топливо становится мягче, эластичнее. Поверхность топлива становится гладкой, топливо полностью заполняет форму камеры сгорания без разрывов между стенками камеры и топливом. Повышение пластичности можно объяснить эффектом «смазывания». Эффект сводится к тому, что при изменении формы топливного заряда молекулы полимера должны иметь возможность скользить относительно друг друга. Молекулы пластификатора, располагаясь между цепочками полимера, облегчают такое скольжение [23].

В качестве пластификаторов, в зависимости от типа связующего, широкое применение нашли низковязкие вещества, такие как масла (трансформаторное, вазелиновое, промышленное, авиационное), дибутилфталат для топлив на основе неактивных полимеров и для активных полимеров – нитроглицерин, динитратдиэтиленгликоль, эвтектические смеси [179]. Пластификаторы являются одними из менее термостойких компонентов топлива. При эксплуатации ракетные двигатели разогреваются до высоких температур (примерно до 600 К), поэтому необходима оценка давления паров легколетучих компонентов топлива.

4.3.1. Установка для определения давления насыщенных паров

Определение давления насыщенных паров производилось на установке, изображенной на рис. 4.4, схема установки приведена на рис. 4.5 [164]. Данная установка отличается от подобных устройств [21,

32, 117] тем, что исключается влияние посторонних газов на результаты исследования, возможность исследования любых конденсированных сред, в том числе и агрессивных. Во всем объеме исследуемого вещества и в продуктах его испарения поддерживается постоянная температура, исследования можно проводить в широком диапазоне температур и давлений с достаточной точностью.



Рис. 4.4. Общий вид установки по определению насыщенных паров

Основой установки являются два сильфона 5 и 6. Исследуемая жидкость помещается внутри рабочего сильфона 6, после чего он сильно сжимается в специальном устройстве и герметизируется. После освобождения сильфона в нем появляется свободное пространство, оно через некоторое время заполняется только насыщенным паром исследуемой жидкости. Тем самым исключается попадание посторонних газов внутрь сильфона и их влияние на результаты исследования. Для возможности исследования агрессивных сред берутся сильфоны, изготовленные из высокопрочной коррозионностойкой стали.

Чтобы можно было проводить исследования в широком диапазоне температур, применяется второй идентичный сильфон 5. В этом сильфоне создается компенсационное давление сжатым воздухом из газового баллона или создается разрежение вакуумным насосом. Для компенсации термического расширения сильфонов они жестко закреплены вдоль одной прямой на продолжении один другого и помещены внутри одного термостата 4. При наличии жесткой связи между дальними концами средняя точка соединения между сильфонами будет перемещаться только при разности давлений в них, т. е. она выполняет функцию нуль-индикатора.

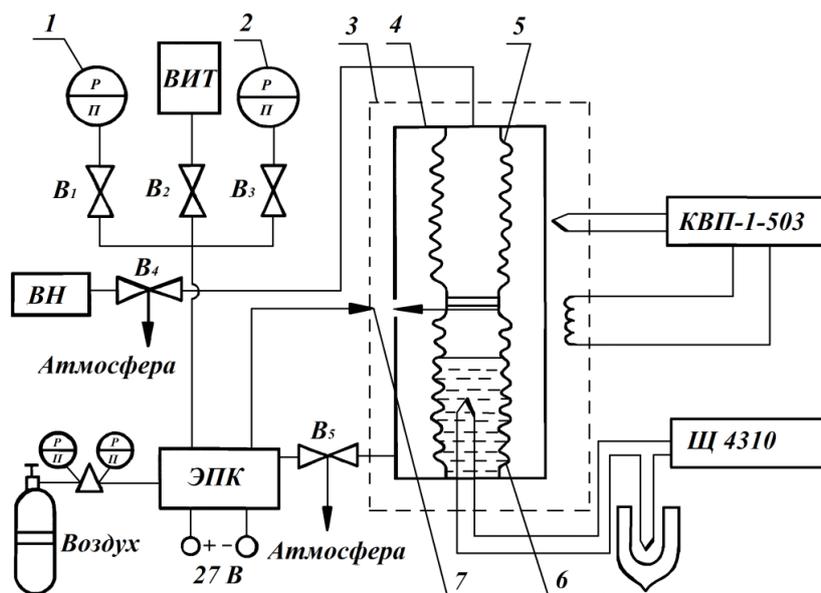


Рис. 4.5. Схема экспериментальной установки по определению давления насыщенных паров

С целью увеличения точности результатов исследования давление компенсирующего газа (воздуха), которое подается внутрь сильфона сравнения 5, замеряется за пределами термостата 3. Внутренние полости обоих сильфонов загерметизированы вакуумными уплотнителями.

В термостатах 3 и 4 задается определенная температура, которая замеряется хромель-копелевой термопарой ЭПВ2-11А. С помощью потенциометра КВП1-503 эта температура задается и поддерживается постоянной. Точное измерение температуры производится хромель-копелевой термопарой, помещенной внутрь исследуемого вещества внутри рабочего сильфона 6. Последовательно с измеряемой соединена вторая аналогичная термопара с «нулевым спаем». Термо-ЭДС данной связки измеряется цифровым вольтметром Щ4310.

Давление компенсирующего газа в сильфоне сравнения 5 вначале задается немного больше давления пара в рабочем сильфоне 6. Компенсационное давление создается сжатым воздухом из газового баллона при замыкании контактов ЭПК. При низких температурах создается разрежение вакуумным насосом ВН-461М. После установления динамического равновесия между паром и исследуемой жидкостью в рабочем сильфоне 6 давление в сильфоне 5 уменьшается вакуумным насосом или стравливается в атмосферу через игольчатый вентиль В₄. Когда давления в обоих сильфонах выравниваются, замыкаются контакты 7 ЭПК, которые выполняют роль нуль-индикато-

ра. При срабатывании электропневмоклапана (ЭПК) порция воздуха из баллона подается в сильфон сравнения 5, давление в нем увеличивается и контакты 7 размыкаются

В момент срабатывания ЭПК давление измеряется в зависимости от диапазона значений или термодинамическим вакуумметром ВИТ-3, или образцовым мановакуумметром 1, или образцовым манометром 2. При одной и той же температуре давление замеряется не менее десяти раз и находится его среднее значение. После этого температура термостатов 3 и 4 изменяется.

Пределы измеряемого давления ограничены пределами измерительных приборов, применяемых в блоке измерения давления. Нижний предел ограничен чувствительностью сильфонов. В данной установке давление может изменяться в пределах от 10^3 Па до $11 \cdot 10^5$ Па. Температура может повышаться до 800 К. Для увеличения точности измерения давления и предотвращения «разбухания» сильфонов в термостате 4 создается избыточное давление или разрежение.

Действие установки сравнительно быстрое. Из-за малых размеров рабочее устройство быстро прогревается и быстро наступает динамическое равновесие. Для исследования в интервале температур от 300 до 800 К требуется всего 5–6 часов.

В результате проведения эксперимента находятся два параметра – температура и соответствующее ей давление насыщенного пара исследуемого вещества. По экспериментальным данным строится зависимость $\ln p_{\text{нас}} = f(1000/T)$, из которой легко получить теплоту испарения.

Для проверки работоспособности установки и достоверности получаемых величин были проведены эксперименты с веществом, давление насыщенных паров которого хорошо известно в широком диапазоне температур. В качестве такого тарировочного вещества была выбрана дистиллированная вода. На рис. 4.6 приведены результаты эксперимента с водой. Сплошная линия построена по литературным данным [21], а результаты эксперимента нанесены в виде точек. Из графика видно, что совпадение результатов достаточно хорошее, рассогласование составляет 2,5%, причем точность эксперимента возрастает с увеличением температуры.

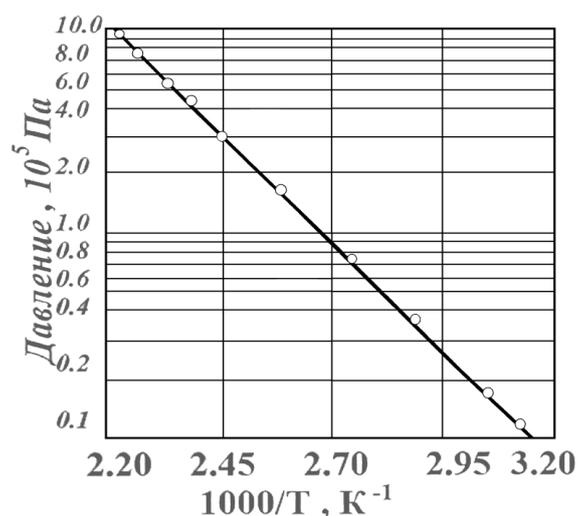


Рис. 4.6. Давление насыщенных паров дистиллированной воды

4.4. Методика обработки экспериментальных данных

При исследовании кинетики термического разложения по скорости газовыделения с детекторов хроматографа на самопишущий потенциометр КСП4-909 подается сигнал, пропорциональный скорости газовыделения исследуемого вещества. На второй потенциометр синхронно поступает информация о температуре газифицирующего образца с измеряемой термодпары.

Самописцы записывают поступающую информацию на ленте в виде, который примерно показан на рис. 4.7 после выравнивания масштабов. Здесь кривая 1 показывает постоянную температуру образца при проведении изотермического эксперимента, кривая 2 – температуру при неизотермическом эксперименте. Мгновенную скорость газовыделения или тепловыделения изображает кривая 4, площадь под этой кривой очевидно пропорциональна всей массе прореагировавшего вещества во время эксперимента.

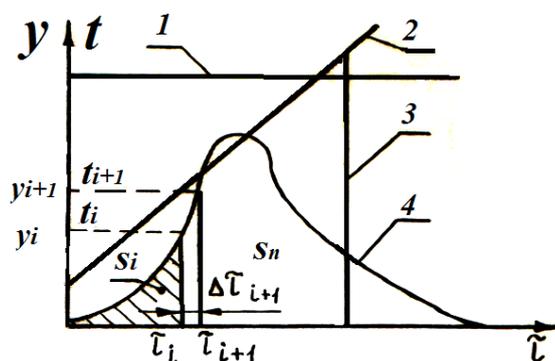


Рис. 4.7. Примерный ход кривых, которые записываются на ленте самописца

Из экспериментальных кривых снимаются три массива значений:
массив мгновенных скоростей химических реакций

$$y_i = a * \frac{dm}{d\tau}, \text{ мм};$$

массив шагов по времени $h_i = V * \Delta\tau$, мм;

массив мгновенных температур $y_{T_i} = b * t_i$, мм;

где a, b – коэффициенты пропорциональности,

V – скорость протяжки ленты самописца,

$i = 1, \dots, N$ – количество экспериментальных точек.

Площадь под кривой скорости будет равна

$$S_i = \int_0^{\tau_i} y * d\tau = a \int_0^{\Delta m_i} dm = a * \Delta m_i,$$

где m_i – масса продуктов реакции к моменту времени τ_i .

Следовательно, общая площадь под кривой 4 $S_N = a * \Delta m_N$ пропорциональна массе газообразных продуктов реакции, как и отмечено выше.

Для дальнейшего анализа удобно ввести глубину разложения $\varepsilon_i = \frac{\Delta m_i}{m_0}$, где m_0 – конечная масса продуктов реакции.

Тогда $S_i = a m_0 \varepsilon_i$; $S_N = a m_0 \varepsilon_N$; $y_i = a m_0 \frac{d\varepsilon_i}{dt}$. Окончательно получаем формулы для расчета степени и скорости разложения:

$$\varepsilon_i = \frac{\varepsilon_N}{S_N} * S_i; \quad \frac{d\varepsilon_i}{d\tau} = \frac{\varepsilon_N}{S_N} * y_i. \quad (4.1)$$

Площади под кривой рассчитываются методом трапеций:

$$S_{i+1} = S_i + \frac{y_i + y_{i+1}}{2} * \Delta\tau_{i+1}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.2)$$

$$S_1 = \frac{1}{2} y_1 * \Delta\tau_1.$$

Конечная степень разложения $\varepsilon_N = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1}$,

где m_1 – масса пустой «лодочки» без образца;

m_2 – масса «лодочки» с исследуемым веществом перед началом эксперимента;

m_3 – масса «лодочки» с веществом после эксперимента.

Значение температуры переводится в абсолютную:

$$T_i = k_1 k_2 y_{T_i} + 273, \quad (4.3)$$

где k_1, k_2 – коэффициенты, переводящие температуру из мм в мВ и далее мВ в градусы.

Для проверки этих коэффициентов сигнал от термопар на короткое время переключается на цифровой вольтметр – момент времени 3 на рис. 4.7. Одновременно проверяется положение нулевой линии самописца.

В результате расчетов по формулам (4.1÷4.3) получаются зависимости степени разложения и скорости газовыделения от времени или от температуры.

Сейчас встает проблема по известной скорости химического превращения поиска кинетических параметров, т. е. нужно решить обратную задачу физической кинетики [41, 104, 166, 167].

В работе [191] рассмотрены схемы обработки экспериментальных данных, которые позволяют определить не только кинетические постоянные термического анализа веществ, но и механизм протекающего процесса. В статье [102] разработан метод определения кинетического закона по данным неизотермического эксперимента, который приводится к изотермическим условиям. Однако методика расчета сложна.

Так как скорость химической реакции обычно выражается зависимостью $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\varepsilon)$, авторы [166] предлагают в первом приближении взять сколь угодно грубую величину λ и сделать перерасчет экспериментальной скорости по выражению

$$y_1(T) = \frac{d\varepsilon}{d\tau} * \exp\left(\frac{\lambda}{RT}\right) = k_0 e^{-\frac{\lambda-E}{RT}} f(\varepsilon). \quad (4.4)$$

Если $\lambda > E$, то с увеличением температуры y_1 убывает, и, наоборот, при $\lambda < E$ – y_1 – возрастает с ростом температуры. Изменяя λ , можно сколь угодно точно определить энергию активации E и её зависимость от температуры, если реакция сложная.

На втором шаге по найденной энергии активации определяется предэкспоненциальный множитель k_0 . Для этого исследуется зависимость

$$y_2(\varepsilon) = \frac{d\varepsilon}{d\tau} * \exp\left(\frac{E_{ак}}{RT}\right) = k_0 * f(\varepsilon). \quad (4.5)$$

Далее подбирается такая функция $y_2' = f'(\varepsilon)$, чтобы $y_2(\varepsilon) \sim y_2'(\varepsilon)$ во всем интервале изменения степени разложения ε , и определяется

$$k_0 = y_2 / y_2' = \text{Const.}$$

Согласно работе [167], для нахождения порядка реакции для одностадийного процесса уравнение кинетики приводится к виду $\frac{d\varepsilon}{dy} = f(\varepsilon)$, где новая переменная $y = \int_{T_0}^{T_{cp}} \frac{k(T)}{T} dT$ – она не выражается в элементарных функциях. Из решения интеграла

$$\int \frac{d\varepsilon}{f(\varepsilon)} = \int dy \quad (4.6)$$

можно найти порядок реакции.

В работе [179] принят вид закона кинетики $f(\varepsilon) = (1 - \varepsilon)^n$, ($n > 0$), тогда решение интеграла (4.6) имеет вид:

$$\varepsilon(n, y) = \begin{cases} 1 - e^{-y} & , \text{ при } n = 1 \\ 1 - [1 + (n - 1)y]^{1/(1-n)} & , \text{ при } n \neq 1 \end{cases} \quad (4.7)$$

Из приближенного решения прямой задачи следует, что в момент максимума скорости газовой выделения (максимума скорости химической реакции) параметр $y_m = 1$, тогда решение (4.7) принимает вид:

$$\varepsilon_m(n) = \begin{cases} 1 - e^{-1} & , \text{ при } n = 1 \\ 1 - n^{1/(1-n)} & , \text{ при } n \neq 1 \end{cases} \quad (4.8)$$

или если $n = 0$, то $\varepsilon_m = 1,000$, $n = 1$, то $\varepsilon_m = 0,632$,
 $n = 2$, то $\varepsilon_m = 0,500$, $n = 3$, то $\varepsilon_m = 0,423$.

Следовательно, по значению глубины разложения в момент максимума скорости реакции можно однозначно определить порядок реакции. Если этот метод применить для сложного процесса, то эффективный порядок реакции может быть дробным и его приближенно можно определить по решению (4.8) интерполяцией.

Для произвольного наперед заданного закона кинетики интеграл (4.6) остается справедливым и из его решения численным способом находится порядок реакции.

Далее предлагается по найденному порядку реакции из решения (4.7) выразить зависимость $y(T)$ и построить график функции

$$\ln \left(y, \frac{w}{T^2} \right) = - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln \left(\frac{Rk_0}{E} \right),$$

где w – скорость изменения температуры образца.

Получают прямую линию зависимости логарифма функции от обратной температуры, по тангенсу угла наклона находится энергия активации, а по точке пересечения с осью ординат – предэкспонента. Оба рассмотренных метода нахождения механизма реакции по уравнениям (4.4) ÷ (4.8) легко реализуются на мини-ЭВМ.

Примем за основу следующий вид зависимости скорости химической реакции от температуры и степени разложения:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) (1 - \varepsilon)^n \varepsilon^m, \quad (4.9)$$

в котором четыре неизвестных параметра: предэкспоненциальный множитель k_0 , энергия активации E и порядки реакций n и m . Так как количество экспериментальных точек N всегда значительно больше, то система переопределена и можно определить кинетику реакции с использованием метода наименьших квадратов.

Линеаризуем предполагаемое уравнение кинетики:

$$\ln \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau} \right) = \ln k_0 - \frac{E}{RT} + n \ln (1 - \varepsilon) + m \ln \varepsilon. \quad (4.10)$$

Сейчас, исходя из результатов счета специальной программы, формируются матрицы

$$A(N, 4) = \left[\begin{array}{c} \text{-----} \\ 1 - \frac{1000}{T_i} \ln(1 - \varepsilon_i) \ln \varepsilon_i \\ \text{-----} \end{array} \right]$$

$$B(N, 1) = \left[\begin{array}{c} \text{-----} \\ \ln \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau} \right)_i \\ \text{-----} \end{array} \right], \quad i = 1, \dots, N.$$

Из решения матричного уравнения

$$A(N, 4) * X(4, 1) = B(N, 1) \quad (4.10a)$$

определяются неизвестные коэффициенты по методу наименьших квадратов и их стандартные отклонения.

Матрица $X(4, 1)$ состоит из четырех строк:

$$X(4,1) = \begin{bmatrix} \ln k_0 \\ \frac{E}{1000 R} \\ n \\ m \end{bmatrix}$$

Предварительные эксперименты и анализ литературных источников по исследованию кинетики подобного класса химических соединений могут говорить об определенном порядке реакции, тогда в уравнении (4.10) в правой части учитываются не все четыре слагаемых, а только три или два. Так как обычно $m = 0$, то задается один порядок реакции n . При этом матрица $B(N,1)$ принимает вид

$$B(N,1) = \begin{bmatrix} \ln \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau} \right)_i & -n * \ln(1 - \varepsilon_i) \end{bmatrix}$$

и искомая матрица $X(2,1)$ будет состоять из двух строк.

4.5. Оценка погрешности эксперимента

Точность методики исследования термического разложения конденсированных веществ при программируемом нагреве оценена в работах [104, 191]. Найдено, что максимальная относительная ошибка определения скорости разложения данным методом $l_{отн} = 0,5\%$.

Относительные погрешности результатов вычислений находятся из расчетных соотношений, приведенных выше в разделе 4.4, путем их логарифмирования и последующим взятием частных производных с применением метода наименьших квадратов [58, 189, 192].

Относительная погрешность степени разложения определяется зависимостью:

$$E_{\varepsilon_i} = \frac{\Delta\varepsilon_i}{\varepsilon_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\varepsilon_N}{\varepsilon_N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_N}{S_N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_i}{S_i}\right)^2}. \quad (4.11)$$

Относительная погрешность скорости газовыделения:

$$E_V = \frac{\Delta((d\varepsilon_i)/d\tau)}{(d\varepsilon_i)/d\tau} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\varepsilon_N}{\varepsilon_N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_N}{S_N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y_i}{y_i}\right)^2 + l_{отн}^2}, \quad (4.12)$$

где относительная погрешность конечной степени разложения

$$E_{\varepsilon_N} = \frac{\Delta\varepsilon_N}{\varepsilon_N} = \sqrt{\left(\frac{2\Delta m}{m_2 - m_3}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta m}{m_2 - m_1}\right)^2}. \quad (4.13)$$

Точность расчета площади будет выше, если её рассчитывать через равномерные шаги [138], при этом формула (4.2) примет вид:

$$S_K = \frac{\Delta h}{V} \left(\sum_{i=1}^{k-1} y_i + \frac{y_K}{2} \right), \quad k = 1, \dots, N, \quad (4.14)$$

тогда $E_{S_K} = \frac{\Delta S_K}{S_K} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h}{h}\right)^2 + \left(\frac{k \cdot \Delta y}{\sum_{i=1}^K y_i}\right)^2}$, где $\frac{\Delta V}{V} = 0,5\%$ – погрешность скорости протяжки ленты самописца.

Если измерение шагов и высот хроматограммы производить одним прибором, то $\Delta h = \Delta y$ и величина относительной погрешности определения площади зависит от числа измеряемых точек. Действительно, полные дифференциалы выражения (4.14) имеют вид:

$$\left(\frac{dS_K}{S_K}\right)' = -\Delta y \left[\frac{1}{h^2} + \frac{k^2}{\left(\sum_{i=1}^K y_i\right)^2} \right] < 0,$$

$$\left(\frac{dS_K}{S_K}\right)'' = 2\Delta y \left[\frac{1}{h^3} + \frac{k^3}{\left(\sum_{i=1}^K y_i\right)^3} \right] > 0.$$

Следовательно, точность с увеличением k растет, однако при этом увеличивается счетная ошибка, и здесь необходимо разумное ограничение.

Второй способ увеличения точности определения площади хроматограммы связан с измерением высоты и ширины каждого шага с одинаковой относительной погрешностью, т. е. $\frac{\Delta h_i}{h_i} \approx \frac{\Delta y_i}{y_i}$, значит, абсолютная ошибка нахождения площади на каждом шаге равна:

$$\Delta(\Delta S_i) = \Delta S_i \sqrt{\left(\frac{2\Delta y_i}{y_i + y_{i+1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h_i}{h_i}\right)^2} \approx \Delta S_i * \frac{2\Delta h_i}{h_i}.$$

Суммирование абсолютных ошибок дает окончательную формулу для относительной ошибки при определении площади

$$E_{S_K} = \frac{\Delta S_K}{S_K} \approx \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(2 \frac{\Delta h}{h}\right)^2}, \quad (4.15)$$

то есть точность нахождения всей площади и на каждом шаге одинакова. Так как обычно $h_i < y_i$, то и относительная ошибка при измерении шага не может быть меньше определения высоты, т. е. выражение (4.15) в любом случае дает предельную относительную ошибку определения площади.

Относительная погрешность определения температуры:

$$\frac{\Delta T_i}{T_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta k_1}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y_{Ti}}{y_{Ti}}\right)^2}, \quad (4.16)$$

где $\frac{\Delta k_1}{k_1} = \frac{\Delta U}{U}$ – погрешность измеряемого напряжения цифровым вольтметром;

$\frac{\Delta k_2}{k_2}$ – погрешность перевода значений термо-ЭДС в градусы.

Анализ показывает, что точность определения температуры достаточно высока и абсолютная погрешность не превышает $\pm 1K$.

При нахождении энергии активации (или теплоты сублимации) из графика аррениусовской анаморфозы относительная погрешность определения энергии активации равна

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\left\{ \frac{2 \left[\frac{\Delta(d\varepsilon_i/d\tau)}{d\varepsilon_i/d\tau} \right]}{\ln \left[\frac{d\varepsilon_1/d\tau}{d\varepsilon_2/d\tau} \right]} \right\}^2 + \left[\frac{2\Delta T_i(T_1^2 + T_2^2)}{T_1 T_2 (T_2 - T_1)} \right]^2}, \quad (4.17)$$

относительная погрешность определения предэкспоненциального множителя

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = \sqrt{\left[\frac{\Delta(d\varepsilon_i/d\tau)}{d\varepsilon_i/d\tau} \right]^2 + \left(\frac{\Delta\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i} \right)^2 + \left(\frac{E}{RT} * \frac{\Delta T_i}{T_i} \right)^2}, \quad (4.18)$$

абсолютная ошибка порядка реакции

$$\Delta n = \frac{1}{\ln(1-\varepsilon_i)} \sqrt{\left[\frac{\Delta(d\varepsilon_i/d\tau)}{d\varepsilon_i/d\tau} \right]^2 + \left(\frac{\Delta k_0}{k_0} \right)^2 + \left(\frac{n * \Delta\varepsilon_i}{1-\varepsilon_i} \right)^2 + \left(\frac{E}{RT_i} * \frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left(\frac{E}{RT} * \frac{\Delta T_i}{T_i} \right)^2}. \quad (4.19)$$

Если кинетические параметры находятся через зависимости (4.4 ÷ 4.7), то относительная погрешность энергии активации будет равна

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{\left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2 + \left[\frac{RT}{E} * \frac{\Delta(d\varepsilon_i/d\tau)}{d\varepsilon_i/d\tau} \right]^2} * \left[1 + \left(\frac{\Delta T}{2T} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (4.17a)$$

относительная погрешность предэкспонента –

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = \sqrt{\left[\frac{\Delta(d\varepsilon_i/d\tau)}{(d\varepsilon_i/d\tau)}\right]^2 + \left(\frac{E}{RT}\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2\right]}, \quad (4.18a)$$

относительная погрешность определения порядка реакции

$$\frac{\Delta n}{n} = (1 - n) \frac{\Delta \varepsilon_m}{(1 - \varepsilon_m)} * \left[1 + \left(\frac{n \cdot \ln n}{1 - n}\right)^2\right]^{-1/2}, \text{ при } n \neq 1$$

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \varepsilon_m}{\varepsilon_m}, \text{ при } n = 1. \quad (4.19a)$$

Для поиска параметров формальной кинетики по зависимости (4.9) через систему линейных уравнений типа (4.10) в матричное уравнение (4.10a) вводится матрица согласования δ : $A * X = \delta * B$, значение которой вычисляется в ходе решения. Методом наименьших квадратов находятся такие значения параметров, чтобы матрица согласования δ была минимальной.

Результаты расчета максимальных относительных погрешностей сведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Максимальные относительные погрешности
кинетических параметров

E_{ε_i}	E_{V_i}	E_{ε_N}	E_{T_i}	E_{S_N}	$E_{E_{ак}}$	E_{k_0}	E_n
4%	3%	0,1%	0,5%	2%	6%	11%	10%

4.6. Термическое разложение окислителей смесевых твердых ракетных топлив

Основной компонент топлива – окислитель, который вводится в его состав до 70,0 ÷ 72,0%, он является поставщиком свободного окисляющего агента (O_2 , F_2 , N_2), определяет токсичность продуктов горения. В табл. 4.2 приведен состав некоторых топлив и основные характеристики СТРТ [23].

Роль окислителя могут выполнять соли азотной кислоты (нитраты), соли хлорной кислоты (перхлораты) и нитросоединения органических веществ, их некоторые свойства приведены в табл. 4.3 [23, 178].

Таблица 4.2

Основные характеристики топлив для СТРТ [23]

Характеристика	Топливо	
	ТР-Н1154	ТР-Н1178
Массовая доля, %: окислителя (ПХА)	77	69
связующего на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами и эпоксидной смолы	18	8
алюминия	2	10
катализатора (Fe_2O_3)	3	3
Скорость горения при давлении 14,0 МПа, мм/с	26,9	23,8
Показатель степени в формуле закона скорости горения	0,34	0,38
Плотность, г/см^3	1,675	1,710

Таблица 4.3

Физико-химические свойства окислителей [23]

Наименование окислителя	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность, г/см^3	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Объем газов при разложении 1 кг вещества, м^3	Количество свободного кислорода, %	Физическая стабильность и химическая стойкость
1	2	3	4	5	6	7	8
Нитрат лития	LiNO_3	69,0	2,38	252	0,568	58,0	Очень гигроскопичен
Нитрат натрия	NaNO_3	85,0	2,20	308	0,439	47,1	Гигроскопичен
Нитрат калия	KNO_3	101,0	2,11	336	0,386	39,6	Малогигроскопичен
Нитрат аммония	NH_4NO_3	80,0	1,72	169	0,980	20,0	Гигроскопичен
Нитрат бария	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,0	3,20	592	0,138	30,6	Малогигроскопичен
Перхлорат нитрония	NO_2ClO_4	145,5	2,25	180p	0,616	66,2	Очень гигроскопичен
Перхлорат нитризила	NOClO_4	129,5	2,17	50p	0,605	61,8	Сильно гигроскопичен, нестоек
Гидразин диперхлорат	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{ClO}_4)_2$	232,0	2,02	176	0,774	35,8	Сильно гигроскопичен, высокая чувствительность к механ. возд.

Окончание табл. 4.3.

1	2	3	4	5	6	7	8
Перхлорат лития	LiClO_4	106,4	2,43	236	0,422	60,2	Гигроскопичен
Перхлорат натрия	NaClO_4	122,5	2,02	482	0,365	52,3	Гигроскопичен
Перхлорат калия	KClO_4	139,0	2,52	610	0,322	46,2	Негигроскопичен
Перхлорат аммония	NH_4ClO_4	117,5	1,95	150p	0,790	34,0	Малогигроскопичен
Перхлорат бария	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	336,4	2,34	505	0,270	38,0	Малогигроскопичен
Гексонитроэтан	$\text{C}_2(\text{NO}_2)_6$	304,0	1,86	55p	0,516	53,3	Нелетуч, нестойк,
Октоген	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	296,1	1,92	278,5-280,0	0,782		Высокая чувствительность к удару
Гексоген	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	222,1	1,82	204,5-205,0	0,908		Негигроскопичен
Примечание: p – начало реакции разложения							

Анализ таблицы показывает, что по комплексу характеристик в качестве окислителя СТРТ нашел широкое применение перхлорат аммония [23]. В работе [131] указано, что современные смесевые системы базируются в основном на трех компонентах: окислитель – перхлорат аммония, полимерное горючее-связующее и порошкообразный алюминий. В перспективных топливах предлагается использовать двойной окислитель: перхлорат аммония – нитрамини (октоген или гексоген) и до 20% микродисперсного алюминия [39].

При горении топлив на основе перхлората аммония образуется ряд соединений хлора, которые оказывают вредное влияние на окружающую среду, вплоть до выпадения кислотных дождей и образования озоновых дыр. Одним из направлений создания экономичных и экологически чистых СТРТ является использование в качестве окислителя нитрата аммония, частично или полностью заменяющего перхлорат, а также применение смешанного или двойного окислителя [187].

4.6.1. Перхлорат аммония

Перхлорат аммония NH_4ClO_4 (ПХА) представляет собой белое кристаллическое вещество, которое при температуре 254°C переходит из ромбической формы в кубическую [51]. Низкотемпературная ромбическая форма кристаллов имеет элементарную ячейку с размерами $a_0 = 0,9202$ нм, $b_0 = 0,5816$ нм, $c_0 = 0,7449$ нм, её расчетная плотность $1,75 \cdot 10^3$ кг/м³, удельная теплоёмкость $1,295 \cdot 10^3$ Дж/(кг*К). Высокотемпературная кубическая форма представляет собой куб с величиной ребра $0,763$ нм, плотностью $1,95 \cdot 10^3$ кг/м³ и теплоёмкостью $1,53 \cdot 10^3$ Дж/(кг*К).

Фазовый переход представляет собой эндотермический процесс с тепловой переходом $9,6 \pm 0,8$ кДж/моль [249]. Одновременно он сопровождается сублимацией и термическим разложением, которое идет с выделением тепла.

Терморазложение перхлората аммония довольно хорошо изучено [51, 111, 127, 215]. ПХА стабилен при комнатной температуре, начинает заметно разлагаться уже при температуре выше 150°C . При температурах ниже 300°C реакция разложения соли идет автокаталитически и практически прекращается после примерно 30% разложения. Это так называемая низкотемпературная реакция.

При температурах выше 350°C происходит высокотемпературное разложение, которое идет полностью без автокатализа до 100%. В работе [246] получено кинетическое уравнение

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 10^{6,81} \exp\left(-\frac{30600}{RT}\right) * (1 - \varepsilon)^{0,67}, c^{-1}.$$

Экспериментально доказано, что процесс термического разложения перхлората аммония зарождается и протекает на дефектах или дислокациях кристаллической решетки [143]. В табл. 4.4 приведены кинетические параметры этого процесса.

В идеальной решетке протекание первых элементарных химических реакций затруднено, так как они вызывают значительную деформацию кристаллической решетки, для чего требуется дополнительная энергия. На дефектных местах решетки протекание элементарных стадий значительно облегчено, и в местах наибольших искажений, называемых дислокациями, развиваются центры термического разложения как вблизи поверхности, так и в глубине кристалла.

Таблица 4.4

Кинетические параметры зарождения и роста центров разложения
в исходных и деформированных кристаллах перхлората аммония
[111, 143]

Зарождение центров, индукционный период τ мин	Скорость роста центра разложения ϑ , мкм/мин
$\otimes \diamond_H \tau = 8,3 \cdot 10^{-7} \exp(15000/RT)$ $\otimes \diamond_D \tau = 2,8 \cdot 10^{-16} \exp(40000/RT)$ $\otimes \square_H \tau = 1,3 \cdot 10^{-3} \exp(10000/RT)$ $\otimes \square_D \tau = 7,1 \cdot 10^{-8} \exp(20000/RT)$ $\odot \square_H \tau = 3,5 \cdot 10^{-7} \exp(-18000/RT)$ $\odot \square_D \tau = 4,2 \cdot 10^{-8} \exp(-20000/RT)$	$\parallel \diamond \vartheta = 2,2 \cdot 10^{14} \exp(-30000/RT)$ $\perp \diamond \vartheta = 1,6 \cdot 10^{14} \exp(-32000/RT)$ $\otimes \square \vartheta = 3,0 \cdot 10^8 \exp(-20000/RT)$ $\odot \square \vartheta = 4,0 \cdot 10^{10} \exp(-22000/RT)$ – для начальной стадии роста
Обозначение: \diamond – ромбическая решетка; \square – кубическая решетка; \parallel – продольный рост; \perp – поперечный рост; \otimes – центры частичного распада; \odot – центры полного распада; H – недеформированный кристалл; Д – деформированный кристалл	
Пример обозначения: $\otimes \square_H$ – центры частичного распада в недеформированном кристалле кубической модификации. Примечание: центры полного разложения в ромбической решетке не развиваются	

За счет накопления продуктов реакции в центрах возникают напряжения и появляются деформации в соседних областях кристалла, что вызывает генерирование новых дислокаций. Вблизи реагирующего центра плотность дислокаций достигает величины порядка 10^9 см^{-2} . Новые образования не имеют четкой границы, они представляют собой облако движущихся зародышей, размер которых не превышает 2 мкм. В ромбической форме кристаллов зародыши анизотропны, имеют форму сигар, вытянутых вдоль главной диагонали грани кристалла. Анизотропна их скорость перемещения. В кубической решетке зародыши мельче имеют сферическую форму. Зародыши или новые дислокации находятся в хаотическом движении, могут сливаться воедино, образуя неподвижный пористый центр. Экспериментально установлено, что размножение и движение дислокаций, на которых протекает химическая реакция, не локализуется на месте, а протекает в некоторой зоне, перемешавшейся через кристалл подобно зоне горения.

Кинетика реакций низкотемпературной стадии разложения перхлората аммония описывается уравнением [97]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = k_1(1 - \varepsilon)^{3/2} + k_2\varepsilon(1 - \varepsilon)^{3/2},$$

где степень разложения $\varepsilon = (m_0 - m)/(m_0 - m_{\text{пр}})$,

m_0 , m , $m_{\text{пр}}$ – массы соли соответственно начальная, текущая и предельная на первой стадии разложения. Начальная скорость разложения не зависит от фазового состояния, а плавно изменяется с температурой. Константы скорости разложения принимают значения:

$k_1 = 10^{8,0} \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right), c^{-1}$ – не изменяется в точке фазового перехода;

$k_2 = 10^{10,2} \exp(-30000/RT), c^{-1}$ – для ромбической решетки;

$k_2 = 10^{4,5} \exp(-18100/RT), c^{-1}$ – для кубической решетки.

Предельная степень разложения изменяется с температурой по закону:

$$\frac{\varepsilon_{\text{пр}} - 0,05}{0,265 - \varepsilon_{\text{пр}}} = 10^{-17,3} \exp\left(\frac{45700}{RT}\right).$$

После достижения предельной степени разложения начинается вторая высокотемпературная (медленная) стадия распада по уравнению нулевого порядка с константой скорости

$$k_3 = 5,8 * 10^6 \exp\left(-\frac{32500}{RT}\right), c^{-1}.$$

Теплота термического разложения перхлората аммония равна 1,42 МДж/кг [97].

В работе [38] исследовано терморазложение конденсированных систем при повышенных температурах как по тепловыделению, так и по убыли веса образца. Для перхлората аммония получено уравнение высокотемпературного распада:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 2,2 * 10^9 \exp\left(-\frac{3200}{RT}\right) (1 - \varepsilon - z - \sqrt{z}),$$

где z – корень уравнения: $\sqrt{z} = 0,01 * \ln(1 - \varepsilon - z) + 0,93$.

Предположено существование двух параллельных независимых реакций с одинаковыми значениями тепловых эффектов и энергий активаций.

$\varepsilon = 1 - c_1 - c_2, c_i = m_i/m_0 = 1 - q_i/Q$ – относительные концентрации веществ, реагирующих по первой и второй реакциям.

Начальные условия:

$$\tau = 0: c_1 = a, c_2 = 1 - a, a = 0,12 \div 0,14.$$

$$Q_1 = Q_2 = (1,006 \pm 0,042) \text{ МДж/кг}; E_1 = E_2 = (134 \pm 4) \text{ кДж/моль}.$$

Скорость реакции:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = k_i(T) * c_i^{n_i}; k_{01} = 2,2 * 10^9 \text{ с}^{-1}; n_1 1,0; k_{02} = 4,4 * 10^7 \text{ с}^{-1}; n_2 = 0,5.$$

Кинетика сублимации перхлората аммония исследована в работе [80].

Получена константа скорости сублимации в интервале температур $260 \div 310$ °С: $k_c = 10^{8,9} \exp(-\frac{15000}{RT})$, с^{-1} . Теплота сублимации – $240 \div 250$ кДж/моль.

Давление насыщенного пара над солью, измеренное в температурном интервале $250 \div 342$ °С методом росы, находится из выражения [245] $\log P_H = 10,56 - 6283,7/T$, мм. рт. ст.

4.6.2. Нитрат аммония

Нитрат аммония NH_4NO_3 широко применяется как в сельском хозяйстве [112], так и в промышленности в качестве основного компонента промышленных взрывчатых веществ, а также в качестве окислителя для смесевых твердых топлив [29, 35].

Топливо на основе нитрата аммония эффективно, когда необходимо иметь небольшую скорость горения и умеренные температуры в камере сгорания.

Азотнокислороду аммоний свойственен полиморфизм, он в твердом состоянии может кристаллизоваться в пяти стабильных модификациях при одном и том же химическом составе [130]. Некоторые параметры кристаллических структур приведены на рис. 4.8 и в табл. 4.5 и 4.6. Установлено, что кроме стабильных модификаций имеются ещё метастабильные формы, возникающие под влиянием разных факторов, например содержания влаги, воздействия некоторых добавок, термообработки, давления и т. д.

С другой стороны, и стабильные модификации наблюдаются не всегда. Третья ромбическая моноклинная модификация появляется лишь во влажной атмосфере. В случае небольшой влажности или в сухой соли превращение $\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$ либо смещается в область температур $50 \div 55$ °С, либо наблюдается сразу превращение $\text{IV} \rightarrow \text{II}$ при 51 °С, а обратный переход $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ при температуре 47 °С.

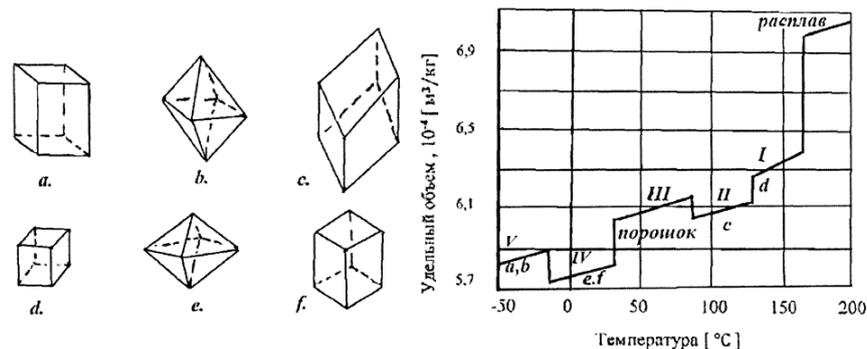


Рис. 4.8. Формы кристаллов нитрата аммония и график зависимости удельного объема кристаллов от температуры

Из рис. 4.8 видно, что полиморфные превращения кристаллов сопровождаются изменением огранки и объема, плотности кристаллов, а также выделением определенного количества тепла (см. табл. 4.6). Превращение при 32,3 °С сопровождается заметным уменьшением плотности, которое приводит к увеличению размера заряда при температурах его хранения. Это, в свою очередь, может вызвать растрескивание твердого ракетного топлива и привести к нарушению расчетного режима горения [172]. К увеличению объема заряда приводит и хранение его в условиях повышенной влажности [137].

Нитрат аммония отличается высокой гигроскопичностью. Между воздухом и солью происходит постоянный влагообмен. Заряд поглощает влагу из воздуха, если давление водяных паров в воздухе выше давления паров воды над насыщенным раствором соли при данной температуре. Гигроскопичность характеризуется гигроскопической точкой – относительной влажностью воздуха при каждой температуре, при которой вещество не теряет и не поглощает воду из воздуха. В табл. 4.7 приведены гигроскопические точки нитрата аммония. При относительной влажности больше гигроскопической точки селитра увлажняется, и, наоборот, при меньшей влажности – соль подсыхает.

Повышение содержания влаги в готовом продукте, его гигроскопичность, неоднородность и механическая непрочность отдельных частиц соли, изменение кристаллической модификации и некоторые другие причины вызывают сильную слеживаемость порошка соли и при определенных условиях превращают его в монолитную массу. В работах [30, 77, 112, 135] приведены направления исследований по уменьшению слеживаемости и улучшению физических свойств нитрата аммония.

Таблица 4.5

Полиморфизм нитрата аммония

Модификация	Температура устойчивости, °С	Плотность, кг/м ³	Размер кристаллов, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I Кубическая	169,6 ÷ 125,8		0,441	0,441	0,441
II Тетрагональная	125,8 ÷ 84,1	1690	0,576	0,576	0,502
III Моноклинная или ромбическая	84,1 ÷ 32,3	1660	0,718	0,771	0,583
IV Ромбическая бипирамидальная	32,3 ÷ (-16,9)	1725	0,494	0,544	0,575
V Тетрагональная	(-16,9) и ниже	1725	0,572	0,572	0,600

Таблица 4.6

Полиморфные превращения нитрата аммония

Превращение	Температура, °С	Теплота превращения, кДж/кг	Изменение объема, (*10 ⁵ м ³ /кг)
Расплав ⇌ I	169,6	67,8	5,42
I ⇌ II	125,8	55,3	1,30
II ⇌ III	84,1	16,7	-0,80
III ⇌ IV	32,5	21,3	2,21
IV ⇌ V	-16,9	5,8	-1,70

Таблица 4.7

Гигроскопические точки нитрата аммония
в зависимости от температуры

Температура, °С	10	20	30	40	50	84,1	125,8
Гигрос. точка, %	75,3	66,9	54,4	52,5	48,4	30,0	100

Термическое разложение нитрата аммония изучено достаточно подробно [118, 134, 194, 253]. Азотнокислый аммоний существенно отличается от других солей азотной кислоты тем, что в его молекуле присутствуют одновременно окислительная (нитратная) и восстановительная (аммиачная) группы. Следовательно, он способен к интермолекулярному окислению – восстановлению, является также сильным окислителем ряда неорганических и органических соединений. В обзоре [169] рассмотрен механизм распада и предложены последовательности элементарных стадий разложения.

Во многих исследованиях [194, 227, 242], проведенных различными методиками, было установлено, что распад нитрата аммония

при температурах выше точки плавления ($170 \div 360$ °С) происходит по закону первого порядка. Энергия активации изменяется в довольно широких пределах от 150 до 170 кДж/моль. В других работах отмечается явление автокатализа.

Для разрешения этого противоречия Л. Б. Филатова [194] исследовала распад нитрата аммония в твердом, жидком и газообразном состояниях.

При разложении нитрата аммония существенную роль играют газообразные продукты распада, растворимые в жидкой фазе. В тех случаях, когда продукты распада имеют возможность более или менее свободно удаляться из зоны реакции и не накапливаться во всё увеличивающихся количествах, распад идет по закону первого порядка. Такие условия реализуются при сравнительно высоких температурах ($240 \div 260$ °С) и при тех методах исследования, когда распад нитрата аммония происходит в незамкнутом реакционном сосуде. А если в замкнутом, то при малых степенях его заполнения, например, когда отношение навески образца к объему реакционного сосуда $m/v = 11 \div 5$ кг/м³. Напротив, при разложении нитрата аммония в замкнутом пространстве, например при нагревании (до 180 °С) в запаянных ампулах, особенно при больших навесках и малых объемах сосуда ($m/v = 10 \div 80$ кг/м³), наблюдается ускоряющий распад. В интервале температур $200 \div 220$ °С и средних m/v наблюдается промежуточная картина: иногда имеется участок уменьшения скорости разложения, который далее сменяется периодом более или менее быстрого увеличения скорости.

При одной и той же температуре разложение нитрата аммония в твердом состоянии значительно медленнее, чем в жидком (примерно в 10 раз). Изменяется и характер распада: в твердой фазе появляется длительный индукционный период, за которым следует быстрое разложение. Энергия активации распада нитрата аммония в твердом состоянии равна 230 кДж/моль, в жидком – 134 кДж/моль.

В исследовании [238] методом ДТА и термогравиметрическим при скорости нагрева $2 \div 10$ К/мин нитрата аммония, имеющего размеры гранул $0,09 \div 0,10$ мм, получен порядок реакции равный $1/3$ и энергия активации 163 кДж/моль. В работе приведены результаты определения давления паров нитрата аммония в мм рт. ст.:

над твердым образцом ($349 \div 438$ К): $\lg P = 10,708 - 4670/T$;

над расплавом ($373 \div 513$ К): $\lg P = 9,981 - 4360/T$.

Теплота сублимации нитрата аммония 164 кДж/моль.

4.7. Исследование окислителей

В работах [161÷163] приведены итоги исследования основных окислителей смесевых топлив.

4.7.1. Исследование перхлората аммония

Исследовано термическое разложение ПХА различной дисперсности в зависимости от давления. Термораспад перхлората аммония двухстадийный, первая стадия – автокаталитическая.

На рис. 4.9а приведены экспериментальные результаты для некоторых дисперсностей, которые характеризуют термическое разложение на первой стадии разложения. Найденные величины периодов индукции $\tau_{инд}$ для различных дисперсностей приведены на рис. 4.9б и обработаны в соответствии с зависимостью $\tau_{инд} = \tau_0 \exp(\frac{E}{RT})$. Рассчитанные величины энергии активации и предэкспоненциального множителя приведены в табл. 4.8.

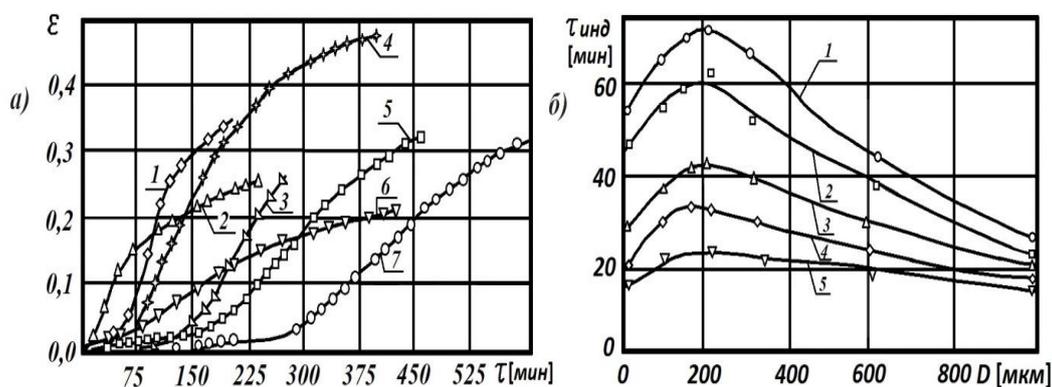


Рис. 4.9. Начальная стадия разложения перхлората аммония:

а) степень разложения перхлората аммония:

1 – \diamond ПХА 130 мкм, 506 К; 2 – \triangle ПХА 50 мкм, 506 К;

3 – \square ПХА 130 мкм, 483 К; 4 – \star ПХА 130 мкм, 496 К;

5 – \square ПХА 1000 мкм, 483 К; 6 – ∇ ПХА 50 мкм, 483 К; 7 – \circ ПХА 1000 мкм, 476 К;

б) зависимость периода индукции ПХА от дисперсности:

1 – \circ 490 К; 2 – \square 493 К; 3 – \triangle 500 К; 4 – \diamond 505 К; 5 – ∇ 508 К

Природа экстремума индукционного периода в зависимости от дисперсности не исследована, предполагается, что экстремум является результатом конкуренции центров частичного и полного разложения [143]. При больших размерах кристаллов реализуются центры полного разложения, при малых – частичного.

Кинетические параметры индукционного периода
перхлората аммония на первой стадии разложения

Параметры	Диаметр частиц ПХА, мкм					
	50	110	160	220	310	1000
E , кДж/моль	127	127	127	127	127	80
$\tau \cdot 10^{12}$, мин	1,8	2,3	3,7	3,6	2,5	1700

Результаты исследования термораспада перхлората аммония иллюстрируются на рис. 4.10а и 4.10б. На первом приведена зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для первой стадии реакции разложения. Выше всех идет кривая зависимости для ПХА диаметром 0,4 мкм. Результаты для других дисперсностей мало отличаются.

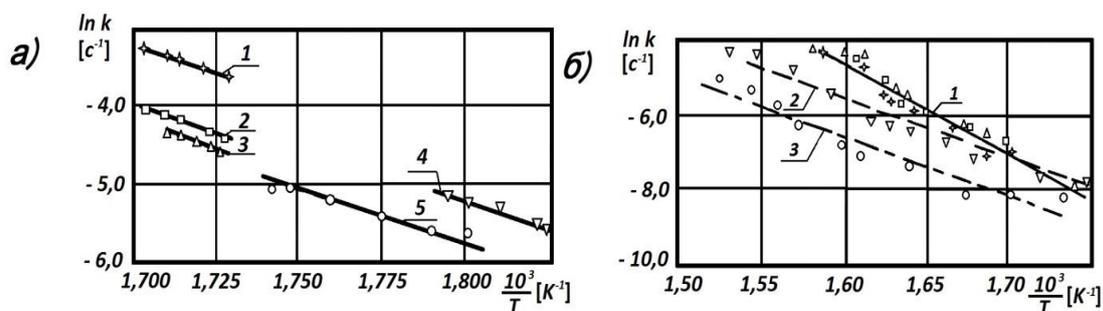


Рис. 4.10. Кинетика разложения ПХА различной дисперсности:

а) на первой стадии разложения: $P = 3,4$ МПа:

- 1 – \star УДП 0,4 мкм; 2 – \square УДП 0,65 мкм;
- 3 – \triangle УДП 1,2 мкм; 4 – ∇ ПХА 50 мкм;
- 5 – \circ ПХА 160 мкм;

б) на второй стадии разложения:

- 1 – $P = 0,1$ МПа: — УДП 0,4 мкм;
- $P = 3,4$ МПа: \star УДП 0,4 мкм; \square УДП 0,65 мкм; \triangle УДП 1,2 мкм;
- 2 – $P = 0,1$ МПа: --- ПХА 160 мкм; $P = 3,4$ МПа: ∇ ПХА 50 мкм;
- 3 – $P = 0,1$ МПа: - · - ПХА 50 мкм; $P = 3,4$ МПа: \circ ПХА 160 мкм

На второй стадии разложения (рис. 4.10б) наблюдается увеличение энергии активации для ультрадисперсного ПХА. Значения скорости разложения крупного перхлората аммония мало зависят от дисперсности.

Характер термораспада УДП изменяется при изменении диаметра кристалла и давления.

Для крупного ПХА, т. е. 50 мкм и выше, на первой стадии разлагается 30% вещества. В случаях УДП при низких давлениях первая стадия отсутствует, при повышенных – появляется. Степень распада зависит от дисперсности, что приведено на рис. 4.11а. Уменьшение дисперсности менее 1 мкм в значительной степени изменяет долю распада на первой стадии.

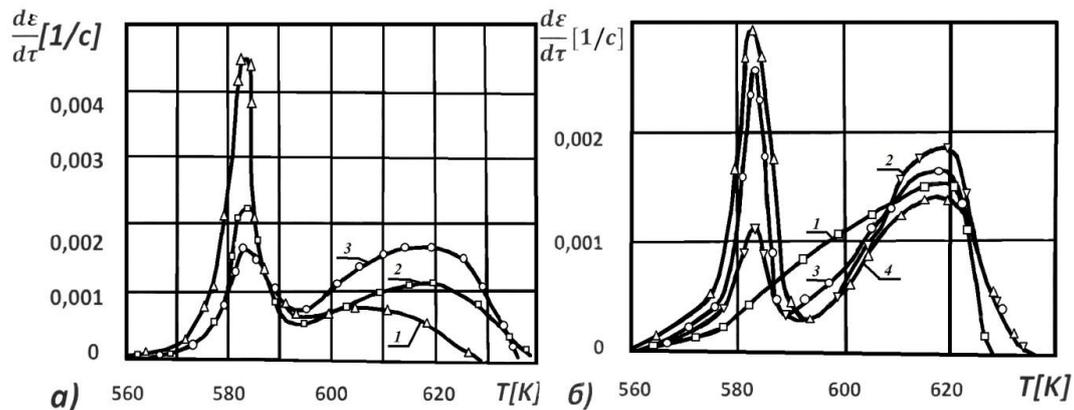


Рис. 4.11. Скорость газовыделения УДП при линейном законе нагрева 4 К/мин:
 а) влияние дисперсности УДП: $P = 3,4$ МПа: 1 – Δ ПХА 0,4 мкм;
 2 – \square ПХА 0,65 мкм; 3 – \circ ПХА 1,2 мкм;
 б) влияние давления на УДП 0,65 мкм: 1 – \square $P = 0,1$ МПа;
 2 – ∇ $P = 1,65$ МПа; 3 – \circ $P = 4,2$ МПа; 4 – Δ $P = 0,1$ МПа

Давление не оказывает значительного влияния на кинетические параметры термораспада как крупного ПХА, так и УДП, однако существует зависимость доли распада вещества на первой стадии для УДП, на что указывают приведенные на рис. 4.11б кинетические кривые разложения УДП дисперсностью 0,65 мкм для различных давлений. В районе давлений примерно 2 МПа ε_1 скачком изменяется от нуля до примерно 0,4. Эта закономерность наблюдается и для других фракций УДП, однако ε_k различна – для фракции 1,2 $\varepsilon_k = 0,3$, для 0,4 – $\varepsilon_k = 0,75$.

Кинетические уравнения термораспада получены в виде выражений:

ПХА 1,2 мкм:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 3,0 * 10^6 \exp\left(-\frac{12000}{T}\right) * \varepsilon(0,3 - \varepsilon) + 5 * 10^{12} \exp\left(-\frac{23800}{T}\right) (1 - \varepsilon), c^{-1};$$

ПХА 0,65 мкм:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0,6 * 10^7 \exp\left(-\frac{12000}{T}\right) * \varepsilon(0,4 - \varepsilon) + 5 * 10^{12} \exp\left(-\frac{23800}{T}\right) (1 - \varepsilon), c^{-1};$$

ПХА 0,4 мкм:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 2,2 * 10^7 \exp\left(-\frac{12000}{T}\right) * \varepsilon(0,75 - \varepsilon) + 5 * 10^{12} \exp\left(-\frac{23800}{T}\right) (1 - \varepsilon), c^{-1};$$

ПХА 250 мкм:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0,2 * 10^7 \exp\left(-\frac{12200}{T}\right) * \varepsilon(0,3 - \varepsilon) + 9,6 * 10^7 \exp\left(-\frac{15000}{T}\right) (1 - \varepsilon), c^{-1};$$

ПХА 160 мкм:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0,9 * 10^6 \exp\left(-\frac{12200}{T}\right) * \varepsilon(0,25 - \varepsilon) + 3,6 * 10^7 \exp\left(-\frac{15000}{T}\right) (1 - \varepsilon), c^{-1}.$$

Произведено исследование влияния темпа нагрева на кинетику распада ПХА. Приведенные на рис. 4.12а экспериментальные и расчетные результаты показывают хорошие совпадения. Получены приведенные на рис. 4.12б кинетические кривые термораспада при темпе нагрева $2 * 10^4$ К/с, которые реализуются при горении. В этом случае кинетическая кривая вырождается в одностадийную и вполне удовлетворительно описывается высокотемпературной стадией реакции.

Поэтому при расчете горения нужно применять уравнения:

УДП	$\frac{d\varepsilon}{dt} = 5 * 10^{14} \exp\left(-\frac{23800}{T}\right) (1 - \varepsilon), c - 1;$	
50 мкм	$\frac{d\varepsilon}{dt} = 9,6 * 10^7 \exp\left(-\frac{15000}{T}\right) (1 - \varepsilon), c - 1;$	(4.20)
160 мкм	$\frac{d\varepsilon}{dt} = 3,6 * 10^7 \exp\left(-\frac{15000}{T}\right) (1 - \varepsilon), c - 1.$	

Параллельно с изучением скорости газовой выделения ПХА при разложении произведены эксперименты на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2М.

В табл. 4.9 приведены тепловые эффекты разложения ПХА при нормальном давлении.

Результаты проведенных исследований говорят, что механизм термораспада при измельчении перхлората аммония до размеров 1 мкм и менее изменяется. Следствием этого является меньшая температура поверхности горения УДП (см. рис. 4.12б) по сравнению с крупными фракциями при одинаковых скоростях. Это является одной из причин увеличения скорости горения составов при использовании

УДП. Увеличение скорости происходит также и вследствие увеличения теплового потока из газовой фазы.

Таблица 4.9

Тепловые эффекты термораспада ПХА различной дисперсности

Диаметр, мкм	Тепловой эффект, кДж/кг
1,2	800
50	1000
160	1050
25% 50+75% 160	1050

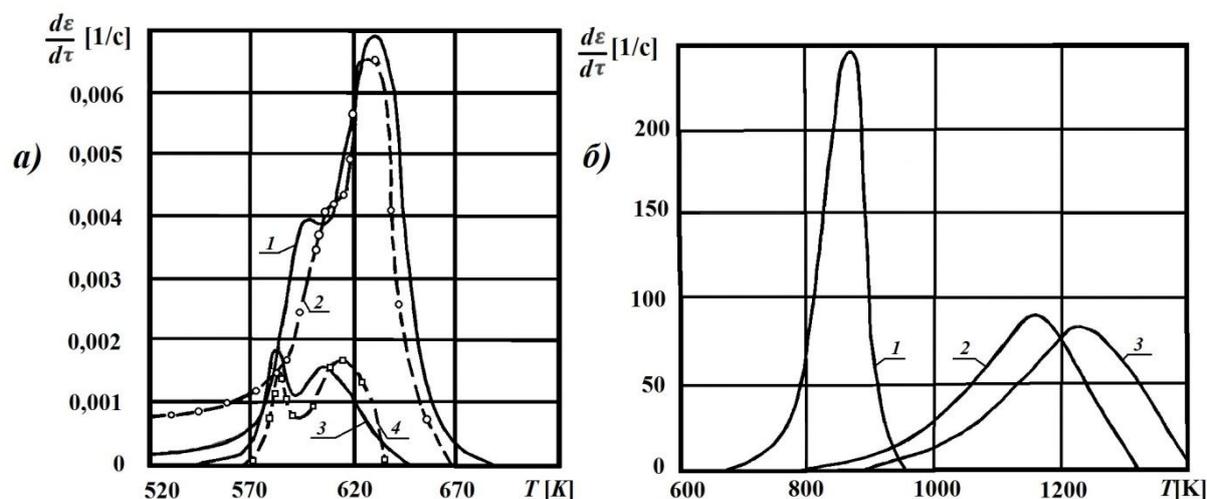


Рис. 4.12. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов нагрева для разных темпов нагрева:

а) $P = 3,4$ МПа, УДП 1,2 мкм: темп нагрева 4 К/мин:

1 – расчет по уравнению (4.20); 2 – эксперимент;

темп нагрева 20 К/мин: 3 – расчет по уравнению (4.20); 4 – эксперимент;

б) расчет по уравнениям (4.20) при темпе нагрева $2 \cdot 10^4$ К/с:

1 – УДП; 2 – ПХА 50 мкм; 3 – ПХА 160 мкм

4.7.2. Исследование нитрата аммония

В настоящее время актуальны требования экологической чистоты продуктов сгорания топлив [118, 134]. Как отмечено выше, для решения экологических проблем предлагается использовать нитрат аммония. Нитрат аммония (НА) на порядок дешевле ПХА и не образует при горении экологически вредных продуктов [187].

Исследованные составы нитрата аммония приведены в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Марки исследованных образцов нитрата аммония

Марка образца	Дисперсность	Содержание сажи, %
НА-1	Менее 50 мкм	–
НА-2	Менее 125 мкм	–
НА-3	УДП (менее 4 мкм)	2,0
НА-4	240÷360 мкм	0,4
НА-5	Менее 85 мкм	0,8
НА-6	Менее 10 мкм	0,8

На рис. 4.13 приведены кривые термического разложения исследованных образцов нитрата аммония. Для устранения совпадения графиков нуль ординат приподнят с увеличением номера образца на некоторую величину, которая указана в левом нижнем углу рисунка. Разложение соли происходит в две стадии. Здесь приведены параметры второй стадии, так как первая представляет собой десорбцию газов. Порядок реакции принят первый, константа скорости разложения имеет вид:

$$k = k_0 * \exp(-E/RT).$$

Результаты исследования приведены в табл. 4.11.

На рис. 4.14 приведены результаты исследования по влиянию темпа нагрева образца на разложение нитрата аммония.

Таблица 4.11

Итоги исследования нитрата аммония

Марка образца	k_0, c^{-1}	E/R, К	Max $d\varepsilon/dt$ при T, К	Степень разложения $\varepsilon_{кон}$
НА-1	$2,58 \cdot 10^{13}$	18780	503	0,865
НА-2	$1,52 \cdot 10^{11}$	15840	516	0,910
НА-3	$1,08 \cdot 10^{13}$	17770	513	0,925
НА-4	$4,34 \cdot 10^{14}$	19720	508	0,812
НА-5	$1,34 \cdot 10^7$	11610	504	0,941
НА-6	$4,02 \cdot 10^9$	14210	510	0,913

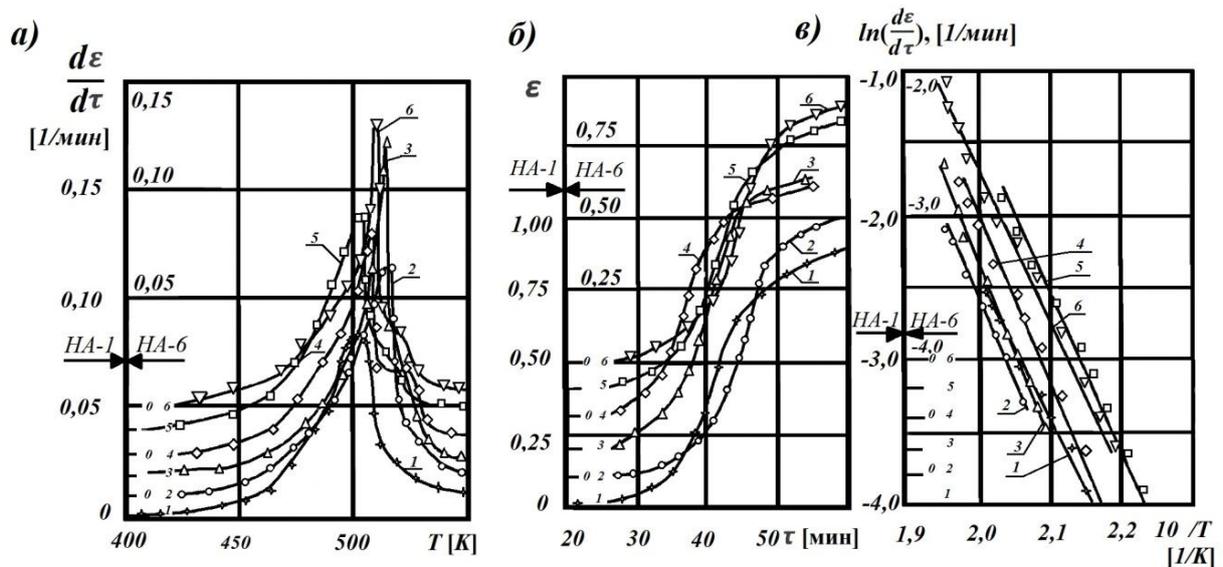


Рис. 4.13. Кинетика разложения НА различной дисперсности:

- 1 – \star НА – 1; 2 – \circ НА – 2; 3 – \triangle НА – 3;
 4 – \diamond НА – 4; 5 – \square НА – 5; 6 – ∇ НА – 6

Проблемы фазовой стабилизации и гигроскопичность НА интенсивно исследуются в последние десятилетия [77, 118, 129, 134, 135]. Под стабилизаторами системы следует понимать такие примеси, которые при сравнительно небольшом их содержании в смеси препятствуют развитию самопроизвольного разложения. Также предлагаются добавки, образующие искусственные центры кристаллизации, которые должны способствовать получению гранул высокой прочности. В работе [31] отмечено, что для направленного модифицирования свойств НА наиболее эффективными являются соли калия: нитрат калия в качестве фазового стабилизатора, хлорид и дихромат калия как катализаторы термораспада. Установлены закономерности формирования твердой фазы системы НА – калиевая соль путем совместной кристаллизации компонентов системы. Сокристаллизаты характеризуются более высокими параметрами безопасности, низким значением предельного давления воспламенения и горения, высокой скоростью горения, низким шлакообразованием по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями [136]. Во многих странах-разработчиках и производителях взрывчатых веществ (в том числе в России) приняты программы по созданию высокоэффективных композитов на основе нитрата аммония.

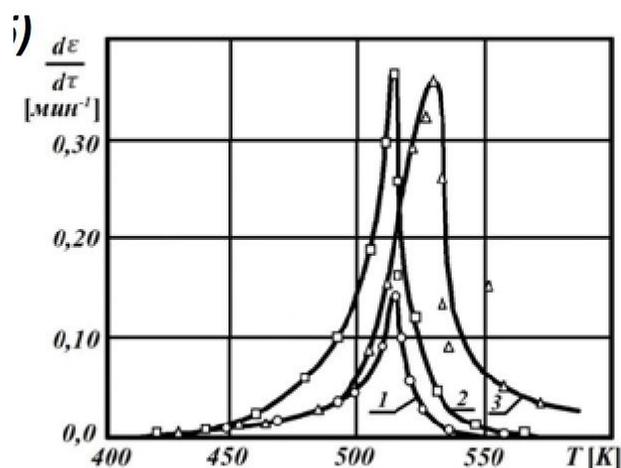


Рис. 4.14. Влияние темпа нагрева на разложение нитрата аммония:
 1 – \circ – 4 К/мин; 2 – \square – 10 К/мин; 3 – \triangle – 20 К/мин

4.7.3. Перспективные высокоэнергетические окислители

Значительное увеличение интенсивности космических исследований заставляет обратить внимание на загрязнение атмосферы хлорсодержащими продуктами горения топлив на основе перхлората аммония. В недалеком будущем следует ожидать изменения в производстве СТРТ и смещения перхлоратных топлив с ведущих позиций в связи с появлением экологически безопасных окислителей [124, 125].

В 80-х гг. XX в. в качестве альтернативы перхлорату аммония стали рассматриваться нитрамины, а именно циклотриметилентринитрамин (гексоген) и циклотетраметилентетранитрамин (октоген). Однако с энергетической точки зрения топлива на основе нитраминов не имеют никаких преимуществ по сравнению с топливами на основе ПХА.

Экологически безопасные окислители – динитрамид аммония (ADN) и нитроформат гидразина (HNF) – появились в 70-х гг. XX в. Эти окислители по сравнению с ПХА имеют два преимущества: экологическую чистоту продуктов сгорания и более высокую теплоту образования. Кроме того, в отличие от нитраминов, вблизи поверхности горения этих веществ протекают сильноэкзотермические реакции, которые обеспечивают эффективный подвод тепла из газовой фазы, увеличивающий тем самым скорость горения.

Самым мощным взрывчатым веществом является гексанитрогексаазаизовюрцитан – HNIW, известный под названием CL-20. Каркасная структура молекулы и наличие шести групп N-NO₂ делают CL-20 богатым источником энергии. Каркасными соединениями на-

зываются полициклические вещества, содержащие взаимосвязанные, плотно упакованные атомы. Следствием каркасной структуры молекулы является высокая плотность окислителя.

Физико-химические свойства потенциальных окислителей представлены в табл. 4.12.

Внимание химиков всего мира, специализирующихся в области создания высокоэнергетических материалов, привлекает октанитрокубан (ОНС). Этот кубан по эффективности может превзойти даже самую мощную молекулу CL-20. Он имеет плотность в диапазоне $2,1 \div 2,2$ г/см³ и теплоту образования, превышающую +500 кДж/моль.

Таблица 4.12

Физико-химические свойства окислителей [125]

Окислитель	Теплота образования, кДж/моль	Кислородный баланс, %	Плотность, г/см ³
ПХА	-298	+35	1,9
AND	-151	+26	1,8
HNF	-71	+13	1,9
Гексоген	+63	-22	1,8
Октоген	+76	-22	1,9
–	+454	-11	2,1

Уникальный класс новых энергетических материалов образуют молекулы с высоким содержанием азота [124]. Высокое содержание энергии в таких веществах связано с наличием соседствующих атомов азота, из которых образуется молекулярный азот ($N \equiv N$). Такие превращения сопровождаются огромным выделением энергии благодаря значительному отличию средних энергий одинарной N-N (160 кДж/моль) и двойной $N=N$ (418 кДж/моль) связей от средней энергии тройной связи $N \equiv N$ (954 кДж/моль). Химические структуры с высоким содержанием азота генерируют большой объем газа (N_2) в расчете на один грамм вещества.

Одним из многообещающих высокоэнергетических материалов является 4,4-динитро-3,3'-диазенофуросан (DNAF), плотность которого близка к плотности ОНС. Квантово-механические расчеты показывают, что такие молекулы, как N_4 , N_5 , N_8 и N_{10} , вполне могут существовать.

Существует возможность соединения под воздействием сверхвысокого давления шести молекул N_{10} в 60-атомную молекулу N_{60} , имеющую форму футбольного мяча по аналогии фуллерена (C_{60}) на ос-

нове углерода. При разрыве прочных связей молекулы N_{60} должно выделяться огромное количество энергии. Предсказывается, что при распаде N_{60} на 30 молекул N_2 энергосодержание составит ≈ 2400 ккал/моль.

Рассчитанные характеристики полиазотистых соединений (ПАС) в сравнении с традиционными высокоэнергетическими материалами приведены в табл. 4.13.

В. Е. Зарко [59] приводит справку об истории открытия в области полиазотистых соединений (ПАС). В работе изложены результаты исследований по синтезу новых материалов, дана краткая сводка основных достижений в области исследования ПАС. Продолжаются теоретические исследования по синтезу и определению свойств кристаллического односвязного атома Cg-N.

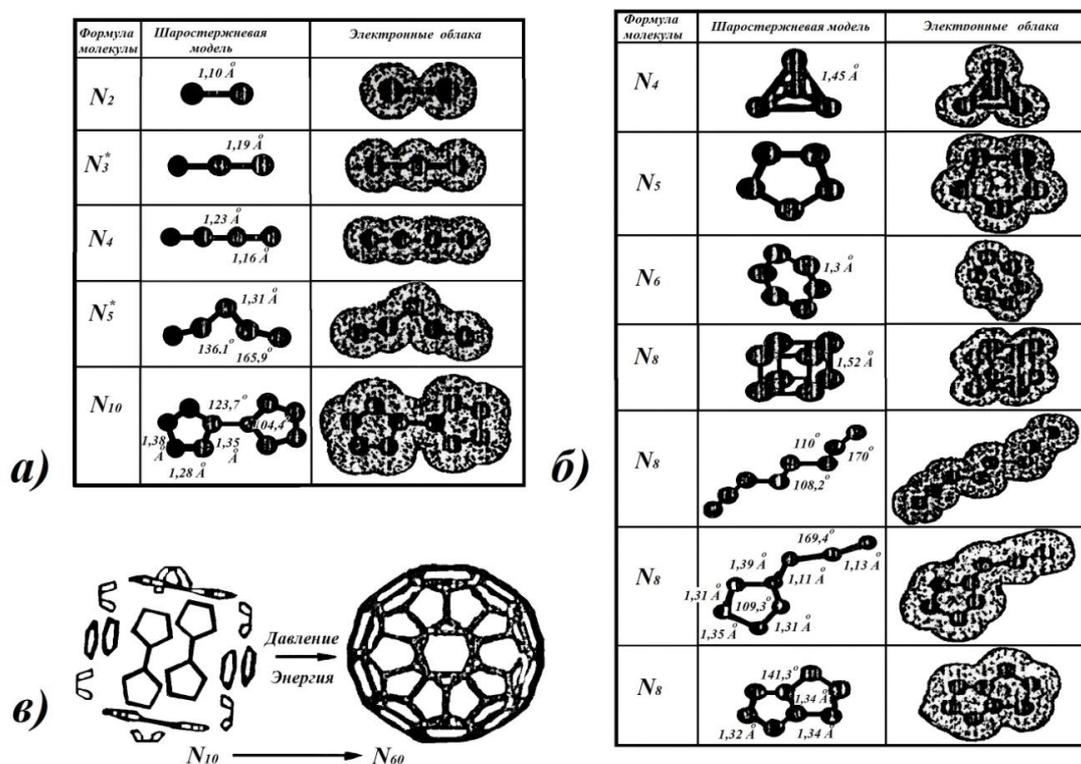


Рис. 4.15. Потенциальные полиазотистые соединения [124]:

- а) синтезированные соединения;
- б) соединения, которые предстоит синтезировать;
- в) синтез молекулы N_{60}

Шаростержневые модели потенциальных соединений представлены на рис. 4.15.

Характеристики полиазотистых соединений [125]

Вещество	Формула	Плотность, г/см ³	Теплота образования, ккал/моль
Октоген	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	1,9	28,0
CL-20	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	2,00	109,8
DNAF	C ₄ N ₈ O ₈	1,91	159,1
ONC	C ₈ N ₈ O ₁₆	2,1	111,0
N ₄	N ₄	1,752	268,7
N ₅ ¹⁺	N ₅	1,85	350
N ₈	N ₈	2,151	406,7
N ₁₀	N ₁₀	2,211	473,4
N ₆₀	N ₆₀	2,67	546

4.8. Исследование горючесвязующих

В смесевых твердых топливах окислителя содержится намного больше, чем других компонентов. Образование поверхности горения должно зависеть в основном от испарения и диспергирования окислителя, определяющего глубину разложения этого вещества [98]. При горении смесевых составов в поверхностном слое кроме указанных процессов происходят также эндотермическая газификация горючего (разложение и испарение) и экзотермическое окисление горючего продуктами разложения окислителя.

В качестве горючесвязующих обычно используются различные вещества органического происхождения: это в основном полимеризирующие вещества, такие как полиэфирные, фенольные и эпоксидные смолы, пластмассы (поливинилхлорид, полиамид и др.), синтетические каучуки (полисульфидный, полиуретановый, полиизобутиленовый и др.). Выбор связующего в основном определяется требованиями получения необходимых энергетических характеристик, физико-механическими свойствами, а также технологией изготовления.

Среди многообразия применяемых наполнителей СТТ менее термостойким веществом (чем окислитель) является полимерное связующее. Изучению разложения этого класса компонентов посвящено довольно большое число работ и монографий [4, 42, 82, 198]. В работах [244, 248, 256] приведены исторический обзор развития полисульфидных, полибутадиеновых и полиуретановых связующих веществ.

Экспериментальное терморазложение полимеров рассмотрено в работе [95]. Получены кинетические уравнения: бутылкачука (БК) –

$$k = 10^{18,4} \exp\left(-\frac{26000}{T}\right), \text{ мин}^{-1};$$

этиленпропиленового каучука (КЭПТ) –

$$k = 10^{18,4} \exp\left(-\frac{34000}{T}\right), \text{ мин}^{-1}.$$

Значение энергии активации разложения [93] цис-полиизопрена равно 220÷240 кДж/моль, цис-полибутадиена – 240÷250 кДж/моль.

Кинетика термораспада полибутадиена описывается [72] уравнениями для двух стадий:

$$k_1 = 10^{13,1} \exp\left(-\frac{21200}{T}\right), \text{ мин}^{-1} \quad \text{при } \varepsilon \leq 0,29,$$

$$k_2 = 10^{18,7} \exp\left(-\frac{31000}{T}\right), \text{ мин}^{-1} \quad \text{при } \varepsilon > 0,29.$$

В табл. 4.14 приведены кинетические параметры разложения часто встречаемых полимеров [82]. Кинетические константы для различных связующих веществ изменяются в широком диапазоне, а энергия активации не превосходит 71 кДж/моль. Однако невозможно связать кинетические параметры со структурой полимера. Кинетика пиролиза полимера не зависит от величины теплового потока и давления, присутствия ПХА и наполнителей. Обнаружено существенное влияние на кинетику окисляющей газовой среды, в которой проходят газофазные реакции. Изменения в кинетике пиролиза оказывают существенное влияние на температуру поверхности связующего вещества для данной скорости горения, однако сама скорость горения не будет существенно изменяться. К большому, но, тем не менее, сравнительно малому эффекту будут приводить значительные изменения величины теплоты разложения полимера.

Экспериментальные исследования структуры зоны горения смесевых твердых топлив на основе перхлората аммония (84%) [234, 235] показывают, что химические свойства связующего оказывают большое влияние не только на скорость реакции в газовой фазе, но и на выделение тепла на поверхности горения. В качестве связующего использовались полибутадиен с концевыми гидроксильными группами – НТРВ (ПБК в табл. 4.14) и полиэфир с концевыми гидроксильными группами – НТРЕ.

Первое связующее имеет условную химическую формулу $C_{7,075}H_{10,647}O_{0,223}N_{0,063}$, для его химической структуры характерны двойные связи $C = C$, энтальпия образования – 58 кДж/моль (при 298 К), кислород составляет 3,6% от веса.

Таблица 4.14

Кинетические параметры разложения полимеров [82]

Полимер	μ г/моль	ρ кг/м ³	K г/(см ² с)	E кДж/моль	Q кДж/кг	$\left(\frac{\rho}{z}\right)_{стех}$	T _{max} К
ПБК	18,5	920	12,8	44,0	1595	9,5	1437
ПБГ	18,7	920	299,	70,7	1810	9,3	1451
Полиуретан	20,8	1010	49,4	42,7	1090	6,2	1787
ПБАН	18,9	930	270,	70,0	2360	9,0	1430
Полисульфид	26,2	1270	5,6	36,4	2260	4,9	2545
ПБК насыщен	18,7	910	7,3	37,6	3180	9,3	1446
Фторуглеводород	28,5	1600	2,6	71,1	4200	1,5	2265

ПБК – полибутадиен с концевыми карбоксильными группами,
 ПБГ – полибутадиен с концевыми гидроксильными группами,
 ПБАН – сополимер бутадиена с акриловой кислотой и акрилонитрилом,
 μ – молярная масса продуктов пиролиза, Q – теплота разложения,
 $\left(\frac{\rho}{z}\right)_{стех}$ – рассчитано на ПХА, T_{max} – для твердого топлива с 70% ПХА

Условная формула второго связующего $C_{4,763}H_{7,505}O_{2,131}N_{0,088}$, энтальпия образования – 550 кДж/моль, кислорода – 34,1%, для химической структуры характерны эфирные связи и единичные $C - C$ связи. Оба типа твердых топлив имеют почти одинаковую температуру поверхности горения, примерно 900 °С при давлении 0,3 атм и 500 °С при 0,8 атм. Адиабатические температуры пламени при 0,5 атм соответственно 2557 К и 2546 К. Скорость горения у топлива с НТРВ больше, чем с НТРЕ, – 0,6 см/с и 0,5 см/с при давлении 30 атм. Исследования показали, что, так как кислорода больше, скорость реакции в газовой фазе у топлив с НТРЕ больше, чем с НТРВ, поэтому у него также больше и обратное поступление тепла из газовой фазы в конденсированную. Однако скорость его горения оказалась ниже, чем у топлив с НТРВ при давлениях ниже атмосферного. С другой стороны, результаты измерений реакции в конденсированной фазе показывают, что выделение тепла у поверхности горения у топлив с НТРВ больше. Это различие вызывается экзотермическим разложением связующего НТРВ, в то время как НТРЕ

разлагается эндотермически. Таким образом, более высокая скорость горения топлива с НТРВ обусловлена большим выделением тепла у поверхности горения.

Полимеры газифицируются при горении. Они имеют температуру разложения ниже температуры кипения и образуют газообразные продукты горения в результате разложения. Расчетные температуры диффузионных пламён полимеров лежат в интервале $2100 \div 2800$ К, а реально замеренные $1500 \div 2000$ К [177]. Результаты экспериментов по замеру температуры поверхности горящих полимеров имеют большой разброс, обусловленный методическими трудностями замера температуры при больших градиентах, и получены для полиэтилена – $503 \div 813$ К [177], для полиметилметакрилата – $500 \div 530$ К [1]. Процесс горения полимеров [4] лимитируется массообменным диффузионного пламени, а газификация полимера – теплообменом от пламени к полимеру. Основное количество энергии передается конвективным и кондуктивным теплообменом. Излучательная способность пламён полимеров незначительная: 0,03 для полиэтилена и 0,09 для пропилена [4, 82].

На рис. 4.16 и 4.17 приведены результаты исследования некоторых смесей горючесвязующих;

ГСВ1 – смесь ацетилцеллюлоза: ацетилтриэтилцитрат: динитрофеноксизэтанол – 1:1:1;

ГСВ2 – динитрофеноксизэтанол (ДНФЭ) + медь || хром|| окись (МХО);

ГСВ3 – синтетический каучук изопрена (СКИ-НЛ'М' 51/83): трансформаторное масло (ТМ) – 35:65 + 1% лецитина.

Разложение ГСВ1 идет в две стадии: первая стадия при температуре 490 К, вторая стадия при 595 К (см. рис. 4.16).

Максимум скорости разложения ГВ2 приходится на 500 К – это менее термостойкое связующее (кривая 1 на рис. 4.17), более термостойкое связующее – ГСВ3 – наибольшее газовыделение происходит при 615 К.

Исследованы двойные смеси нитрата аммония и связующих (см. рис. 4.18–4.20).

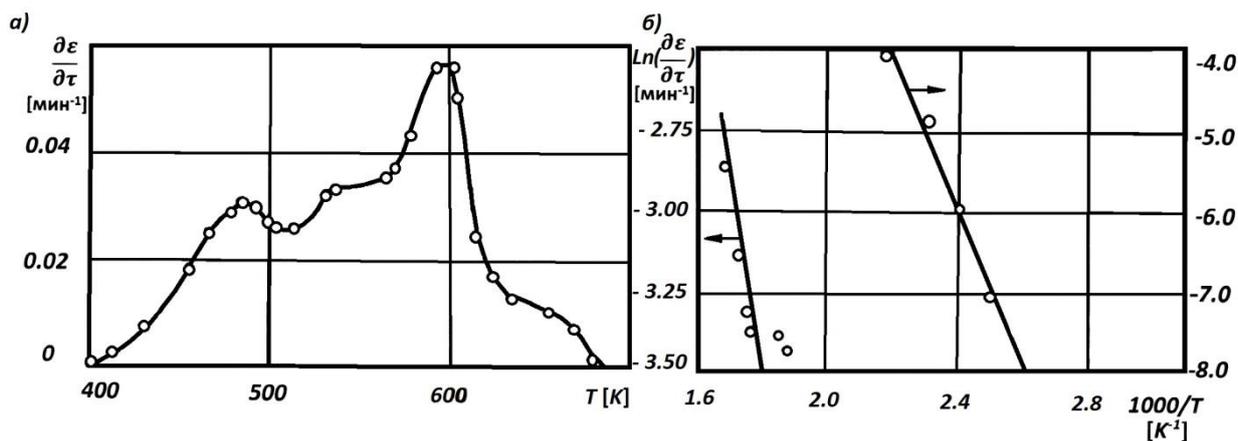


Рис. 4.16. Кинетика разложения ГСВ1:

- а) зависимость скорости разложения от температуры;
 б) аррениусовская анаморфоза константы скорости разложения

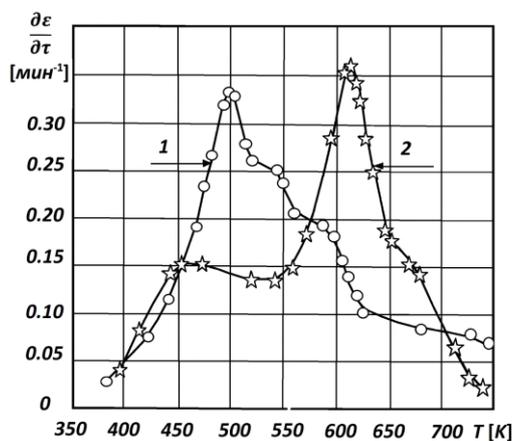


Рис. 4.17. Кинетика разложения ГСВ2 и ГСВ3:

- 1) ДНФЭ + МХО при темпе нагрева 10 К/мин;
 2) SKI – НЛ/ТМ при темпе нагрева 5 К/мин

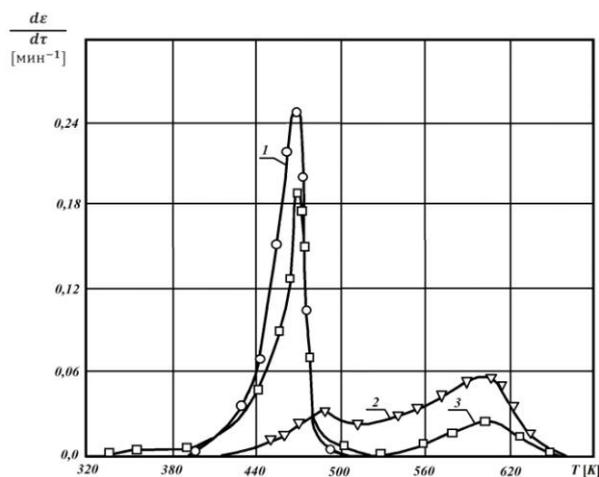


Рис. 4.18. Терморазложение НА и ГСВ1:

- 1 – ○ – НА; 2 – □ – НА + ГСВ1; 3 – ▽ – ГСВ1;

Окислитель и горючесвязующие разлагаются независимо друг от друга. Разложение смеси практически равно сумме газовыделения компонентов.

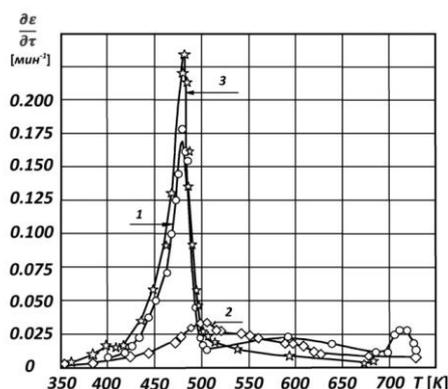


Рис. 4.19. Терморазложение НА и ГСВ2 при темпе нагрева 10 К/мин:
1 – ○ НА; 2 – ◇ – ДНФЭ + МХО; 3 – ☆ – НА/(ДНФЭ + МХО – 96/4)

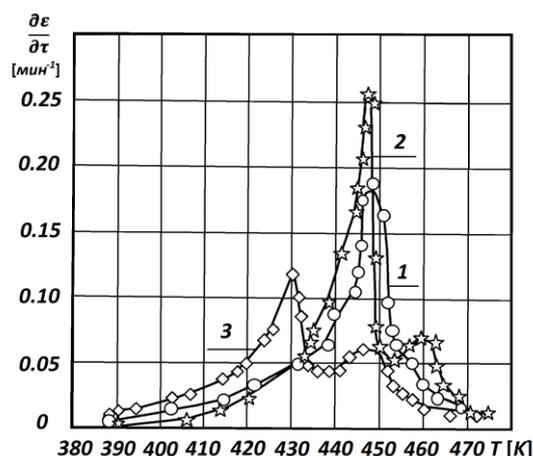


Рис. 4.20. Терморазложение НА и ГСВ3 при темпе нагрева 5 К/мин:
1 – ○ – НА + СКИ – НЛ/ТМ – 80/20;
2 – ☆ – НА + СКИ/ТМ + МХО + лецитин – 80 + 18 + 2 + 1%;
3 – ◇ – НА + СКИ/ТМ + (ДНФЭ + МХО) + лецитин – 80 + 16 + 4 + 1%;

Эксперименты по термическому анализу, проведенные с модельными составами на основе нитрата аммония, говорят о зависимости термораспада смесей от дисперсности окислителя и от природы горючесвязующего. Составы на мелком нитрате аммония имеют автокаталитический пик при 460 К и основной пик при 480 К (см. рис. 4.21б). Эти пики наблюдаются при любой массовой доле мелкого НА-1. Составы на крупном нитрате имеют пик скорости газовыделения, который с увеличением содержания окислителя смещается с 480 К на 497 К (см. рис 4.21а). Очень существенно измеряется закон реакции

распада при замене ГСВ – процесс из одностадийного переходит в двухстадийный (рис. 4.22).

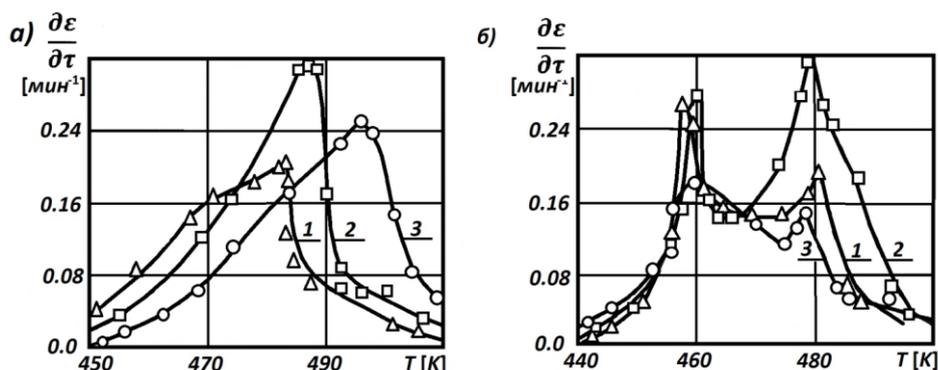


Рис. 4.21. Зависимость скорости разложения смеси НА + ГСВ1:

а) крупный нитрат аммония НА-4 (240 ÷ 360 мкм);

б) мелкий нитрат аммония НА-1 (менее 50 мкм);

массовое соотношение компонентов: 1 – \triangle -75/25; 2 – \square – 80/20; 3 – \circ 85/15

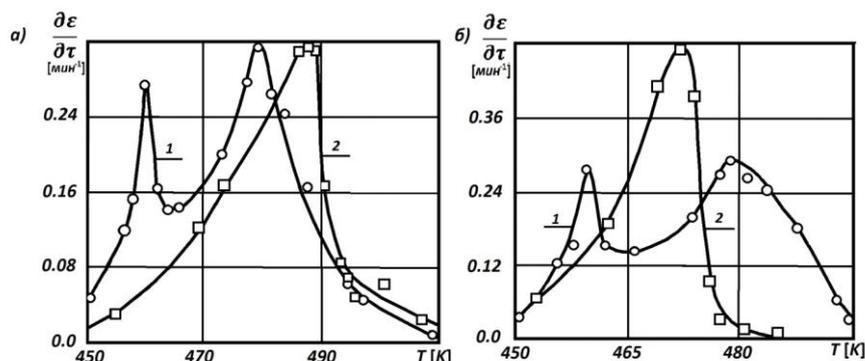


Рис. 4.22. Терморазложение модельных составов НА/ГСВ – 80/20, ГСВ – СКИ – НЛ/ТМ (35/65);

а) влияние дисперсности НА: 1 – \circ – мелкий НА-1 (менее 50 мкм);
2 – \square крупный НА-4 (240 ÷ 360 мкм);

б) влияние ГСВ на распад смесей: 1 – \circ – ГСВ – СКИ – НЛ/ТМ (35/65);
2 – \square – ГСВ – АЦ – АТЭЦ – ДНФЭ (1:1:1)

Более подробно исследовано разложение смеси ультрадисперсного (УДП) НА-1 и горючесвязующего. В качестве ГСВ использована смесь ацетилцеллюлоза – ацетилтриэтилцитрат – динитрофеноксиэтарол в соотношении 1:1:1. На рис. 4.23 и 4.24 приведены кинетические кривые термического разложения смесей.

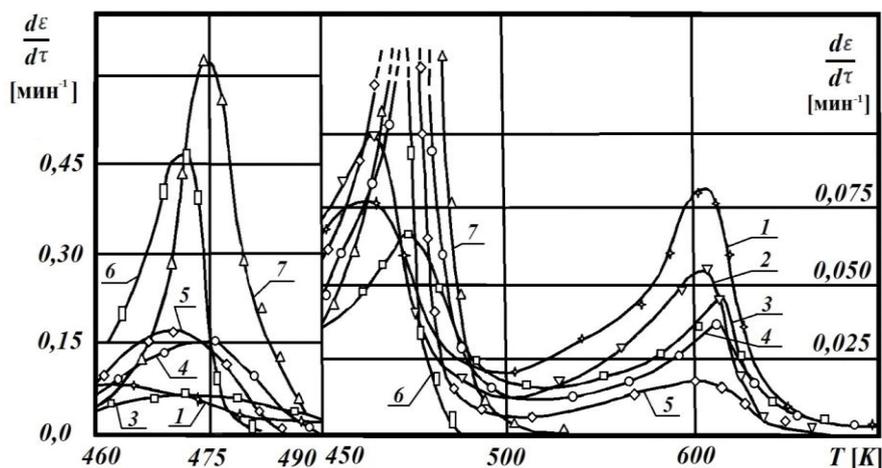


Рис. 4.23. Кинетика разложения смесей НА: ГСВ:
 1 – \star 10 : 90; 2 – ∇ 20 : 80; 3 – \square 30 : 70; 4 – \circ 40 : 60;
 5 – \diamond 50 : 50; 6 \square – 80 : 20; 7 \triangle – 90 : 10

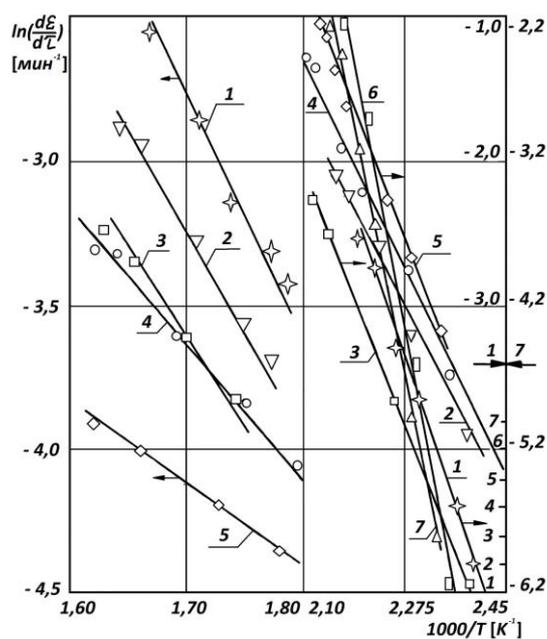


Рис. 4.24. Аррениусовская анаморфоза
 кинетики скорости разложения смесей НА: ГСВ
 1 – \star 10 : 90; 2 – ∇ 20 : 80; 3 – \square 30 : 70; 4 – \circ 40 : 60;
 5 – \diamond 50 : 50; 6 \square – 80 : 20; 7 \triangle – 90 : 10

Кинетическое уравнение разложения смеси имеет вид:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = k_1 * \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right)(\varepsilon_{\text{ср}} - \varepsilon) + k_2 * \exp\left(-\frac{E_2}{T}\right)(1 - \varepsilon).$$

Параметры данного уравнения приведены в табл. 4.15.

Параметры уравнения разложения смеси

Образец	НА/ГСВ	$k_{1, \text{мин}}^{-1}$	$E_1, \text{ К}$	$\epsilon_{\text{ср}}$	$T_{\text{max1}}, \text{ К}$	$k_{2, \text{мин}}^{-1}$	$E_2, \text{ К}$	$T_{\text{max2}}, \text{ К}$
1	10/90	$3,83 \cdot 10^{10}$	13200	0,39	445	$1,67 \cdot 10^4$	7400	610
2	20/80	$1,25 \cdot 10^{10}$	12900	0,42	465	$3,33 \cdot 10^7$	12800	605
3	30/70	$3,17 \cdot 10^9$	12100	0,50	475	$7,00 \cdot 10^4$	8400	610
4	40/60	$1,67 \cdot 10^{10}$	12000	0,63	475	$1,67 \cdot 10^7$	11400	615
5	50/50	$2,50 \cdot 10^9$	12600	0,66	470	$2,35 \cdot 10^8$	14900	600
6	80/20	$1,06 \cdot 10^{16}$	19600	1,00	470			
7	90/10	$1,90 \cdot 10^{16}$	16800	1,00	475			

4.8.1. Перспективные полимерные связующие

Среди связующих в последнее время [125] получили известность полимерные соединения, которые содержат такие энергетические функциональные группы, как азидная группа ($-\text{N}_3$), нитрогруппа ($\text{C}-\text{NO}_2$), нитратная группа ($\text{O}-\text{NO}_2$), нитраминная группа ($\text{N}-\text{NO}_2$) или менее распространенная геминальная дифтораминная группа ($-\text{NF}_2$).

Наиболее известной является азидная группа. Тепло, выделяющееся при разрыве одной такой группы, составляет около 355 кДж. Первым из этого класса полимеров стал глицидилазидполимер (GAP). GAP имеет преимущество по сравнению с НТРВ: у него положительная теплота образования ($\Delta H_f = + 117$ кДж/моль) в отличие от НТРВ ($\Delta H_f = - 62$ кДж/моль). Однако GAP несовместим с большинством пластификаторов.

Другим азидополимером является полидиазидометилноксетан (polyBAMO). PolyBAMO является твердым веществом, он не может использоваться в качестве связующего в топливах. По этой причине были созданы сополимеры BAMO с энергетическими мономерами, такими как азидометилметилноксетан (AMMO). Такие сополимеры проложили путь к использованию их в качестве энергетических термопластических эластомеров, которые состоят из твердых и мягких сегментов. При нагреве твердые сегменты плавятся, что позволяет смешивать термопластические эластомеры с другими ингредиентами топлива. При охлаждении твердые сегменты кристаллизуются и образуют физические связи между цепями, которые могут быть разрушены при нагревании. Способность термопластических эластомеров плавиться позволяет повторно использовать такие составы. Это, в свою очередь, уменьшает как количество отходов производства топлив, так и опасность, связанную с утилизацией этих отходов.

Исследование полимеров, содержащих богатые кислородом нитратные группы, привело к появлению перспективных полимеров, таких как полиглицидилнитрат (PGN) и полинитратометилметилоксетал (polyNIMMO). Также ведутся работы по созданию термопластического эластомера на основе GAP. Некоторые физико-химические свойства наиболее перспективных связующих в сравнении со свойствами традиционного связующего (НТРВ) представлены в табл. 4.16.

Таблица 4.16

Физико-химические свойства перспективных связующих [125]

Энергетическое связующее	ΔH_f кДж/моль	КБ %	ρ кг/м ³	T_{gl} °C
GAP	+117	-121	1300	-50
PolyBAMO	+413	-124	1300	-39
PolyAMMO	+18	-170	1060	-35
PolyNIMMO	-335	-114	1260	-25
PGN	-285	-61	1390	-35
НТРВ	-62	-324	920	-65

Примечание: T_{gl} – температура стеклования.

В обзорах [122, 133] отражены этапы работ по созданию компонентов и рецептов полимерных связующих для смесевых твердых ракетных топлив. Изложены данные, относящиеся к модификации промышленных углеводородных полимеров пластификаторами с высоким уровнем энергетических характеристик.

4.9. Исследование кинетики разложения охладителей

Калориметрическим методом с использованием калориметра ДАК1-1А изучено термическое разложение охладителей или замедлителей горения для изменения закона горения [156, 163]. Эти добавки, вводимые в смесевое топливо, являются стоками тепла в конденсированной фазе, изменяя тем самым скорость горения. Разлагаясь и поглощая тепло, эти вещества понижают также температуру продуктов сгорания. В отличие от катализаторов химических реакций, охладители не влияют непосредственно на скорость горения, это влияние косвенное через уменьшение суммарного тепловыделения в конденсированной фазе, уменьшение температуры разложения. Катализаторы горения действуют непосредственно на скорость реакции и уже, как следствие этого влияния, уменьшаются тепловой эффект реакций и температура поверхности конденсированной фазы.

В табл. 4.17 приведены исследованные охладители [248], где указаны температурные интервалы ΔT , в которых проводились эксперименты, экспериментально полученные средние теплоемкости C в заданном интервале температур, конечные степени разложения ε_k , которые наблюдались при исследовании. В конце таблицы приведены экспериментально измеренные $Q_{экс}$ и теоретически рассчитанные $Q_{теор}$ тепловые эффекты разложения охладителей. Как видно из таблицы, получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Расчет тепловых эффектов произведен на основании следующих химических реакций:



Энтальпии образования соединений из простых веществ в стандартных условиях и методика расчета взяты из [84, 170].

Кинетика термораспада охладителей исследована в изотермическом режиме по тепловыделению. При исследовании образец в несколько десятков миллиграмм помещается в специальный контейнер из нержавеющей стали и опускается в ячейку калориметра ДАК1-1А, предварительно прогретую до температуры разложения образца. Ячейка продувается аргоном со скоростью 60 мл/мин. Прогревание контейнера, образца и разложение последнего сопровождается появлением эндотермического пика, который в зависимости от характера разложения может иметь несколько максимумов.

Таблица 4.17

Теплоты разложения и теплоемкости охладителей

Охладитель	ΔT , К	C , кДж/(кг*К)	ε_k , %	$Q_{экс}$, кДж/кг	$Q_{теор}$, кДж/кг
Оксалат аммония $C_2O_4(NH_4)_2 * H_2O$	470 ÷ 500	6,98	80 ÷ 100	1025	1041
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	510 ÷ 530	1,76	2 ÷ 9	2920	3303
Оксамид $H_2NCOCONH_2$	500 ÷ 540	1,94	30 ÷ 100	1110	1036
Гидразодикарбонамид (ГДА)	500 ÷ 540	1,77	70 ÷ 100	1440	

Для выделения из суммарного теплового эффекта Q_{sum} доли, которая относится непосредственно к химической реакции $Q_{разл}$, ставятся дополнительные эксперименты:

1) снимается кривая теплопоглощения пустого контейнера при температуре разложения образца, и определяется интегральная теплота его нагревания Q_k ;

2) снимается кривая теплопоглощения пустого контейнера при температуре ~ 100 °С, и определяется теплота Q_{k0} ;

3) снимается кривая теплопоглощения контейнера с образцом при температуре ~ 100 °С, определяется теплота $Q_{обр0}$.

Определяется теплоемкость образца по формуле

$$c = \frac{Q_{обр0}}{m_{обр}(T_{100} - T_{ком})}.$$

Зная теплоемкость образца, вычисляем теплоту нагревания образца до температуры разложения $Q_{обр}$. При этом температурная зависимость теплоемкости образца не учитывается. Определяется тепловой эффект химической реакции $Q_{разл} = Q_{sum} - Q_k - Q_{обр}$.

Теплота процесса термораспада определяется с точностью 10%. Экспериментальные кривые тепловыделения оксалата аммония, оксамида и гидразодикарбонамида (ГДА) представлены на рис. 4.25 ÷ 4.27 соответственно, которые иллюстрируют характер распада. Оксалат аммония распадается в две стадии. Первоначально на первой стадии выделяется около 10% воды, на второй стадии происходит разрыв связи С – С в анионе $C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2CO_2^-$, при этом возможно получение CO_2 :



Оксамид и ГДА распадаются в одну стадию.

Скорости термораспада исследованных охладителей подчиняются закону реакции первого порядка. На рис. 4.28 приведена аррениусовская анаморфоза константы скорости тепловыделения охладителей от температуры.

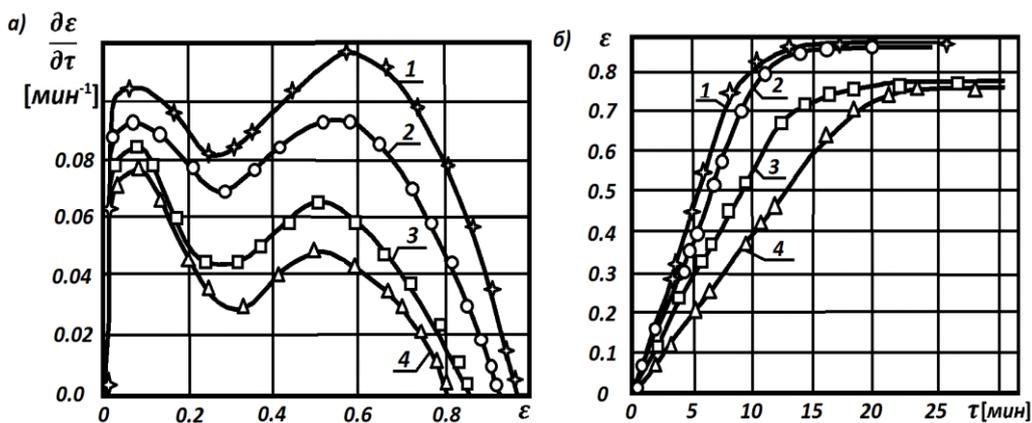


Рис. 4.25. Терморазложение оксалата аммония:
 а) кинетика кривых тепловыделения;
 б) зависимость степени разложения от времени:
 1 – ☆ 498 К; 2 – ○ 493 К; 3 – □ 485 К; 4 Δ – 478 К

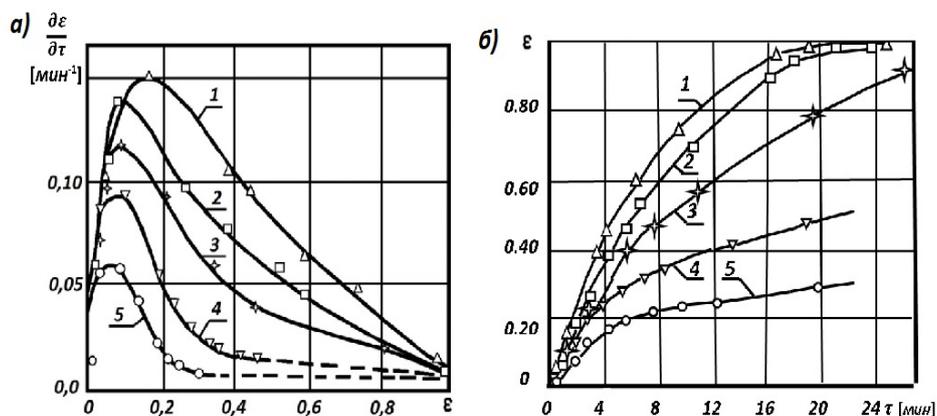


Рис. 4.26. Терморазложение оксамида: а) кинетика кривых тепловыделения;
 б) зависимость степени разложения от времени:
 1 – Δ 542 К; 2 – □ 534 К; 3 – ☆ 524 К; 4 – ▽ 519 К; 5 – ○ 508 К

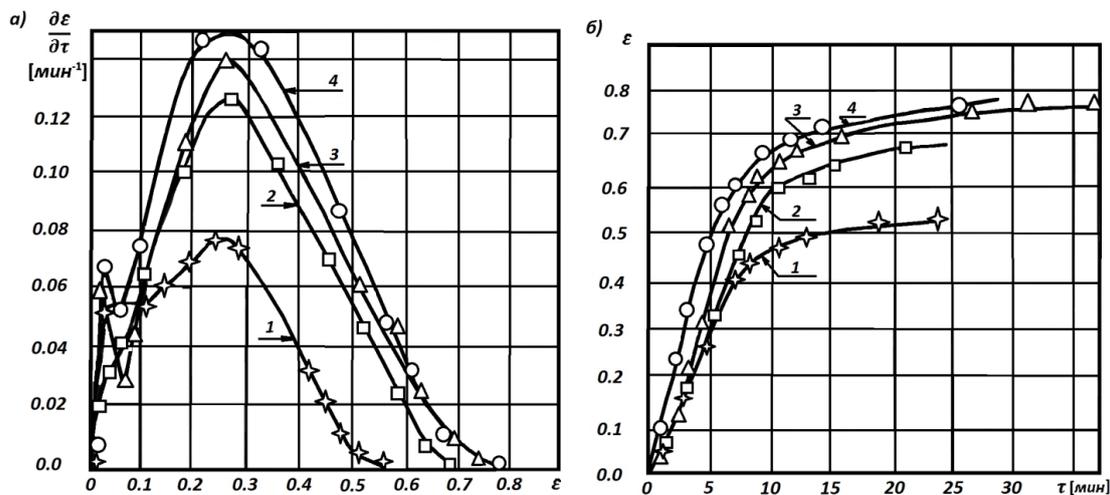


Рис. 4.27. Терморазложение гидразодикарбонамида:
 а) кинетика кривых тепловыделения; б) зависимость степени разложения
 от времени: 1 – ☆ 519 К; 2 – □ 524 К; 3 – Δ 529 К; 4 – ○ 534 К

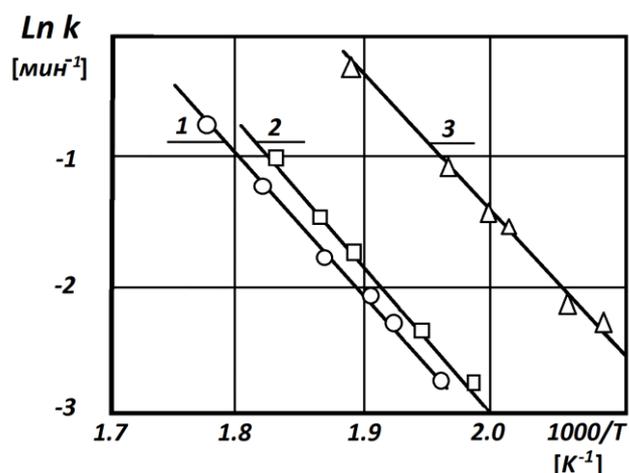


Рис. 4.28. Зависимость константы скорости разложения охладителей от температуры: 1 – \circ оксамид, 2 – \square ГДА; 3 – \triangle оксалат аммония

Получены следующие кинетические уравнения:

оксалат аммония: $k = 3,2 * 10^8 \exp\left(-\frac{10500}{T}\right)$ (мин^{-1});

оксамид: $k = 2,3 * 10^8 \exp\left(-\frac{11200}{T}\right)$ (мин^{-1});

ГДА: $k = 1,7 * 10^9 \exp\left(-\frac{12200}{T}\right)$ (мин^{-1}).

Малая степень разложения сульфата аммония не позволяет получить достоверные результаты при рабочих температурах калориметра ДАК1-1А, поэтому кинетика термораспада серноокислого аммония исследована по скорости газовой выделению. Кинетическая кривая этого охладителя приведена на рис. 4.29. Константа скорости газовой выделению сульфата аммония получена в виде уравнения

$$k = 7,8 * 10^9 \exp\left(-\frac{15630}{T}\right) (\text{мин}^{-1}).$$

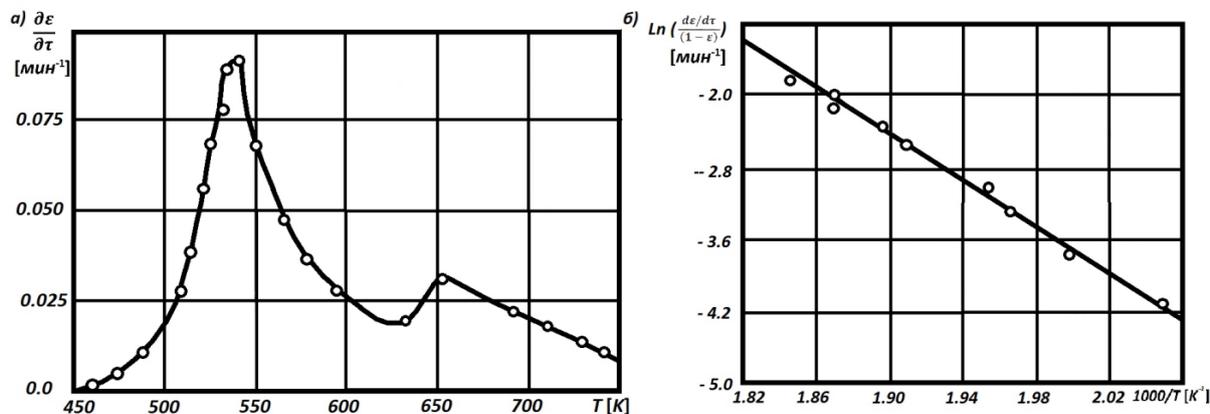


Рис. 4.29. Кинетика кривой газовой выделению (а) и аррениусовская анаморфоза разложения серноокислого аммония (б)

4.10. Давление насыщенных паров пластификаторов и бинарных смесей

Давление насыщенных паров пластификаторов является одним из основных параметров, характеризующих работоспособность топлива. Эти параметры найдены с помощью рассмотренной выше установки.

Фазовый переход описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса, связывающим давление пара с температурой фазового перехода: $P_{нас} = P_0 \exp(H/RT)$, где R – универсальная газовая постоянная. Для простого однокомпонентного вещества зависимость $\ln P_{нас} = f(1000/T)$ будет иметь вид прямой линии. Для смесей, которыми являются пластификаторы, эта зависимость перестает быть прямой, так как здесь мы имеем дело с суммой парциальных давлений всех компонентов, у которых в общем случае начальное испарение начинается не одновременно. При этом P_0 и H – эффективные значения в исследуемом интервале температур и давлений.

Состав исследованных пластификаторов приведен в табл. 4.18 [164]. Результаты исследования представлены на рис. 4.30а.

Таблица 4.18

Состав исследованных масел

Характеристика	Марка масла		
	МС-20 (рис. 4.30а – 1)	ТМ (рис. 4.30а – 2)	ВНИИНП-1 (рис. 4.30а – 3)
Количество метанофтеновых (%)	78,0	76,1	81,5
Количество легкой и средней ароматики (%)	20,0	23,5	18,5
Количество смол и тяжелой ароматики (%)	2,0	0,4	1,0
Молярная масса (г/моль)	502	309	357

Аппроксимация экспериментальных точек дает возможность определить теплоту испарения, которая оказывается переменной. Процесс испарения здесь необходимо описывать при помощи полихроматической кинетики [222] или используя средние эффективные брутто-параметры, как это сделано в настоящей работе.

Для давления насыщенных паров получены следующие зависимости в виде уравнений Клапейрона – Клаузиуса:

$$\begin{aligned} \text{(рис. 4.28a - 1) MC - 20:} \quad P &= 5,27 * 10^7 \exp\left(-\frac{4300}{T}\right) \text{ (Па),} \\ \text{(рис. 4.28a - 2) TM:} \quad P &= 1,5 * 10^8 \exp\left(-\frac{4200}{T}\right) \text{ (Па),} \\ \text{(рис. 4.28a - 3) ВНИИ НП - 1:} \quad P &= 9,35 * 10^8 \exp\left(-\frac{5800}{T}\right) \text{ (Па).} \end{aligned}$$

Численные коэффициенты в уравнениях являются средними в исследованном интервале температур. При невысоких температурах теплота испарения близка к дифференциальной теплоте парообразования при постоянной начальной температуре, и можно считать, что количество образованного пара бесконечно мало по сравнению с количеством оставшегося раствора. С повышением температуры теплота парообразования может приблизиться к интегральной теплоте парообразования, и затем, по мере убывания количества вещества в жидкой фазе, значение теплоты начинает зависеть от соотношения количеств жидкости и пара.

Результаты замеров давления пластифицированных каучуков приведены в табл. 4.19 и представлены на рис. 4.30б. Аппроксимация экспериментальных данных дает возможность определить теплоту испарения, которая оказывается переменной. Наибольшее изменение теплоты испарения наблюдается у смеси СКЭПТ/МС-20 (см. рис. 4.30б – 3), которая изменяется от 83 кДж/моль в диапазоне температур 470 ÷ 500 К до 8,3 кДж/моль при 550 ÷ 580 К. Для смеси СКЭПТ/ВНИИ НП (см. рис. 4.30б – 2) изменение теплоты испарения составляет от 96 кДж/моль при 470 ÷ 500 К до 42 кДж/моль при 550 ÷ 580 К. Самое маленькое изменение теплоты у смеси СКЭПТ/ТМ (см. рис. 4.30б – 1), значение которых при 470 ÷ 500 К – 71 кДж/моль и 38 кДж/моль при 550 ÷ 580 К.

У бинарной смеси $\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{МС-20}} = \frac{40}{60}$ в начальный период времени скорость газовой выделенной больше, чем у смеси $\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{ВНИИ НП-1}} = \frac{40}{60}$.

С увеличением температуры газовой выделение первой смеси начинает уменьшаться, а у второй растет, и при 520 К скорость газовой выделенной первой смеси в 1,5 раза меньше, чем у второй. Скорость газовой выделенной бинарной смеси $\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{ТМ}} = \frac{40}{60}$, как и следовало ожидать, гораздо выше, чем у первых двух.

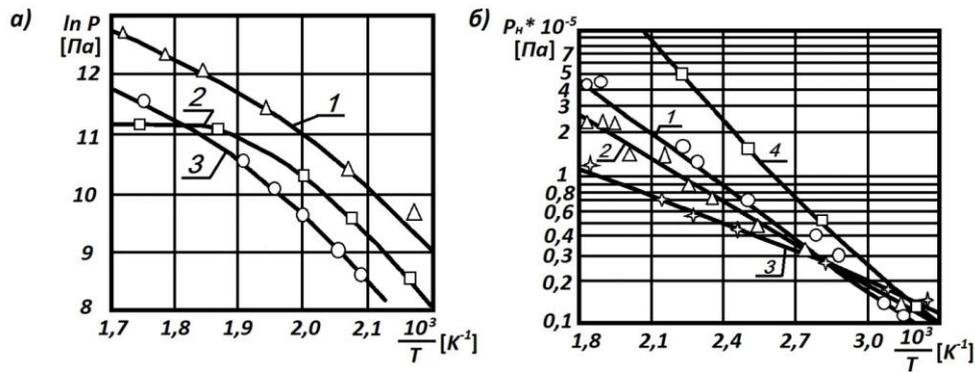


Рис. 4.30. Зависимость давления насыщенных паров пластификаторов (а) и бинарных смесей (б) от температуры:

а) давление масел: 1 – \triangle – МС–20; 2 – \square – ТМ; 3 – \circ – ВНИИМП-1

б) давление бинарных смесей: 1 – \circ – $\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{ТМ}} = \frac{40}{60}$; 2 – \triangle – $\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{ВНИИМП-1}} = \frac{40}{60}$;
 3 – \star – $\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{МС-20}} = \frac{40}{60}$; 4 – \square – $\frac{\text{БК}}{\text{ФМ}} = \frac{40}{60}$

Исследования показали, что давление насыщенных паров и скорость газовыделения у бинарных смесей выше, чем у наиболее легколетучих масел. Это объясняется результатом химического взаимодействия рассматриваемых индивидуальных веществ, то есть термостойкость смеси ниже термостойкости индивидуальных компонентов. Поэтому при оценке температурно-временного ресурса топливного блока определяющим будет давление паров бинарных смесей.

Таблица 4.19

Давление насыщенных паров бинарных смесей (кПа)

Температура (К)	Бинарная смесь		
	$\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{ТМ}} = \frac{40}{60}$ (рис.4.30 б – 1)	$\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{ВНИИМП-1}} = \frac{40}{60}$ (рис.4.30 б – 2)	$\frac{\text{СКЭПТ}}{\text{МС-20}} = \frac{40}{60}$ (рис.4.30 б – 3)
470	28	6,3	14
500	57	16	29
520	98	31	51
540	155	54	66
560	209	85	69

4.10.1. Перспективные энергетические пластификаторы

Предпринимаются попытки разработки энергетических пластификаторов с целью улучшения эффективности топлива [124, 125]. Наиболее предпочтительным вариантом являются молекулы, которые

в своем составе имеют нитро- и нитратные группы и поэтому обладают лучшим кислородным балансом КБ и энергосодержанием, чем традиционные пластификаторы. Среди нитропластификаторов широкое применение нашла комбинация бис (2,2-динитропропил) формаль/ацеталь – BDNPE/A. Соединения с нитратными группами – триметилэтантринитрат (ТМЕТН), триэтиленгликольдинитрат (ТЕГДН) и 1,2,4-бутантриолтринитрат (ВТТН) – вызывают большой интерес как безопасные энергетические пластифицирующие компоненты топлива. Эти молекулы структурно похожи на нитроглицерин (NG), но они менее чувствительны к механическим воздействиям. В табл. 4.20 приведены физико-химические свойства энергетических пластификаторов.

В [123] представлены результаты исследования пластифицирующей способности новых нитро-кислородсодержащих смесей по отношению к различным нитратам целлюлозы, детально изучены закономерности горения как самих пластификаторов, так и композиций на их основе.

Таблица 4.20

Физико-химические свойства пластификаторов [125]

Пластификатор	ΔH кДж/моль	КБ %	ρ кг/м ³
NG	-349	+ 3,5	1590
ТМЕТН	-411	-34	1480
BDNPE/A	-480	-51	1390
DEP	-720	-194	1120

Примечание: DEP – диэтилфталат.

ГЛАВА 5. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССУ ГОРЕНИЯ

В каждой естественной науке
заключено столько истины,
сколько в ней есть математики.

Иммануил Кант

Феноменология в переводе с греческого языка дословно означает «учение о феноменах» или «учение о явлениях, данных нам в опыт». Однако создатель рассматриваемого философского направления немецкий мыслитель Эдмунд Гуссерль понимал под феноменами некие абсолютные сущности сознания, или смыслы предметов, возникающие в сознании [46, 47]. Согласно феноменологическому подходу, каждый наблюдатель воспринимает и интерпретирует окружающий мир на основе личного восприятия реальности в каждый момент времени.

При феноменологическом подходе используют построение феноменологической макромодели, основанной на добытых из опыта закономерностях и гипотезах. Этот метод часто используется в научных исследованиях в связи с достаточной простотой, а главное, что использование данного метода в постановке исследуемой проблемы приводит к хорошему соответствию результатов исследования с опытом.

Под феноменологической теорией в физике понимается такое описание действительности, которое соответствует наблюдаемым фактам и делает из этих фактов некоторые выводы. Обычно рассматривается некоторая сплошная среда, в которой исследуются процессы и поведение этой среды при различных внешних условиях. Вводится понятие сплошности, в рамках которого пренебрегают структурой исследуемых тел и сред, усредняя их микроструктурные характеристики по физически малому объёму.

В процессе горения [205] вещество рассматривается как химически реагирующая система, где действует нелинейный источник тепла, энергия которого должна быть ограничена, но достаточно велика, а мощность сильно возрастать с температурой [106].

5.1. Тепловая волна ламинарного пламени

В результате действия источника тепла участок системы, нагретый благодаря теплопроводности, в дальнейшем начинает саморазогреваться, что приводит к формированию температурного

профиля, самопроизвольно распространяющегося в виде тепловой волны. Типичный вид одномерной тепловой волны показан на рис. 5.1. В некоторой зоне толщиной x_0 температура изменяется от начального значения T_0 до максимального T_m . Зона перемещается с определенной скоростью U в сторону ненагретого вещества (от T_m к T_0). Такой комплекс отличается от обычной волновой структуры, имеющей пространственную периодичность. Однако он также получил название волны.

Скорость химической реакции, а пропорционально ей и мощность источника тепла, определяется зависимостью

$$W(\varepsilon, t) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \varepsilon)^z, \quad (5.1)$$

где $\varepsilon = \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0}$ – глубина разложения, k_0, E, z – предэкспонент, энергия активации и порядок реакции, R – универсальная газовая постоянная, ν_0 – массовая доля реагирующего компонента в исходном топливе.

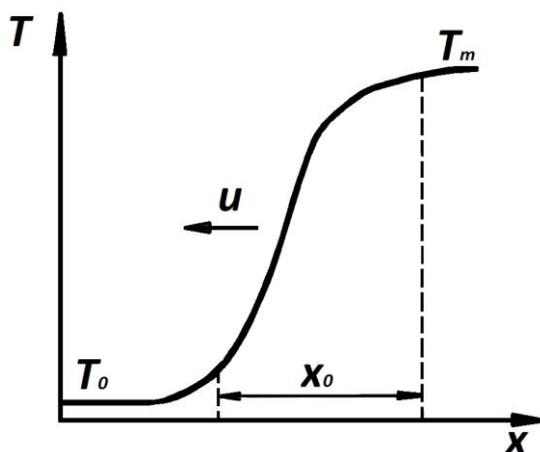


Рис. 5.1. Типичный вид тепловой волны

Чтобы произошла реакция, молекулы, вступающие в реакцию, должны обладать достаточно большим запасом энергии, необходимым для того, чтобы преодолеть определенный потенциальный барьер – разрушить или уменьшить устойчивые химические связи и электронную структуру реагирующих веществ. Этот потенциальный барьер характеризуется энергией активации E . Предэкспоненциальный множитель k_0 характеризует для газовой фазы полное число столкновений молекул, подсчитанное по средней скорости их теплового движения; для конденсированной фазы критическую частоту колебания молекулы около положения равновесия.

Из совместного решения уравнений переноса: теплопроводности и диффузии – массовая доля реагирующего вещества \mathcal{V} связывается с температурой T , тогда источник тепла будет определяться только температурой.

Графическая зависимость мощности источника тепла при большой энергии активации ($E \gg RT_0$) отложена на рис. 5.2 в относительных единицах. Максимальное значение Φ_m для каждой из кривой принято за единицу.

Как видно, большую часть интервала температур в волне от T_0 до условно выбранного значения T_* источник не работает. Его действие заметно лишь в узком интервале вблизи наибольшего значения температуры ($T_* \div T_m$). Физический смысл этого условия понятен. Если источник будет проявлять заметную активность уже при начальной температуре T_0 , то он может в каком-либо месте весь иссякнуть еще до прихода тепловой волны, и тогда последняя затухнет. Источник должен работать только в волне, а для этого он должен обладать сильно возрастающей температурной зависимостью.

Из сопоставления рис. 5.1 и 5.2 можно сделать вывод, что при распространении пламени реакция идет в каждый момент времени в сравнительно тонком слое – зоне реакции. В непосредственной близости от зоны реакции, также в тонком слое, происходит разогрев смеси до температуры T_* . Реакция горения обычно состоит из нескольких элементарных актов химического превращения, для каждого из которых возможна своя зона реакции.

Для решения ряда практических задач, например для уменьшения разрушающего действия газов, выходящих из газогенератора ракетного двигателя, необходимо понизить температуру продуктов сгорания твердого топлива. Один из известных способов уменьшения температуры предусматривает [3] введение внутрь топлива инертных добавок. Встает задача рассмотрения тепло-массообмена в пламени монотоплива, определения зависимости параметров горения от теплофизических и кинетических характеристик инертной добавки, её влияния на предельные режимы горения [151, 153].

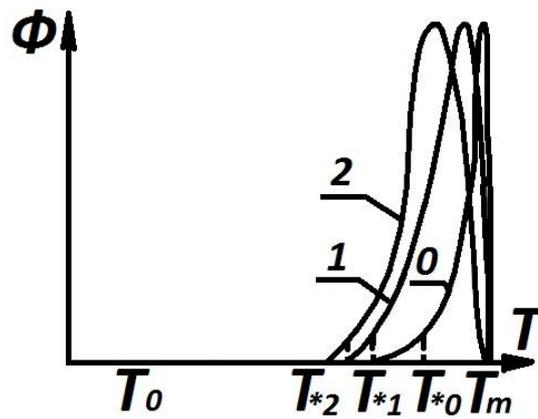


Рис. 5.2. Влияние порядка реакции на ширину тепловыделения в газовой фазе (цифры указывают порядок реакции)

Инертная добавка, введенная внутрь топлива, также будет претерпевать фазовый переход – значит, вся область пламени разобьется на ряд зон прогрева и зон фазовых переходов или химических реакций [177], последние могут перекрываться. Считаем, что в каждой зоне реакции скорость химического превращения формально будет подчиняться уравнению (5.1), только энергия активации будет принимать некоторое эффективное значение, и эффективный порядок реакции может оказаться дробным. Зоны будут перемещаться с известной скоростью – нормальной скоростью распространения пламени, которая определяет объем горючей смеси, сгорающий в единицу времени на единице поверхности пламени.

При анализе явления горения удобно выбирать локальную систему координат, связанную с фронтом пламени, в которой поверхность раздела фаз при стационарном горении покоится. В этой системе координат исходное топливо со скоростью u_0 наступает на неподвижный фронт пламени, а продукты газификации и горения оттекают от поверхности пламени со скоростями u_1 и u_2 большими, чем u_0 , так как в зоне реакции происходит нагрев и расширение газа. Соотношение между скоростями плоского фронта пламени находится так: полная масса вещества, поступающая на единицу поверхности любого сечения пламени, параллельного фронту пламени (перпендикулярного нормальной скорости распространения), равна массе вещества, отводимого с этого сечения, т. е. $\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = 0$ или $\rho_0 u_0 = \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2$.

Отсюда $\frac{u_2}{u_0} = \frac{\rho_0}{\rho_2} = \frac{\mu_0 T_m}{\mu_2 T_0}$. Так как обычно для реакций горения молярные массы примерно одинаковы $\mu_0 \approx \mu_2$, а температура при горении меняется в $5 \div 10$ раз, то и $\frac{u_2}{u_0} \approx 5 \div 10$.

В силу закона сохранения потока массы через фронт пламени удобно использовать понятие массовой скорости горения $m = \rho u$ – масса вещества, сгорающего за единицу времени на единице площади сечения. Точно так же и скорость тепловыделения при горении целесообразно относить к единице поверхности пламени.

Из общих соображений ясно, что химические реакции внутри фронта пламени протекают неравномерно. В зонах прогрева реакции протекают очень медленно, и поэтому её можно не учитывать, а рассматривать только молекулярный перенос тепла и вещества. Впервые распределение температуры во фронте пламени для зоны прогрева выведено В. А. Михельсоном в [113] для системы координат, в которой фронт пламени покоится:

$$T = T_0 + (T_m - T_0)\exp\left(\frac{u}{a}x\right), \quad (5.2)$$

где $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – коэффициент температуропроводности (коэффициент диффузии температуры) – мера теплоинерционных свойств вещества, характеризующая скорость выравнивания температуры в неравномерно нагретом теле при градиенте температуры равном единице.

Для упрощения решения поставленной задачи принимаем, что горение смеси адиабатно, химическое взаимодействие добавки с топливом отсутствует. Сложные химические превращения описываем, используя брутто-записи скорости реакции с эффективным порядком реакции и с эффективной энергией активации аррениусовского типа.

При рассмотрении тепловой волны считаются постоянными, не зависящими от температуры все теплофизические и кинетические константы. При горении это предположение нарушается, например, температуропроводность может меняться в 10÷30 раз. Однако более существенное значение имеет экспоненциальная зависимость скорости от температуры (см. рис. 5.2, уравн. 5.1), по сравнению с которой температурным изменением констант можно пренебречь. Теплофизические постоянные берутся при какой-нибудь определенной температуре (T_* или T_m), или берется их среднее значение на всём диапазоне изменения температур.

Из уравнения (5.2) видно, что в качестве масштаба ширины зоны прогрева можно принять то расстояние, на котором в e раз растет разогрев $l = \frac{a}{u} = \frac{\lambda}{c\rho u}$. Эта величина имеет порядок $10^{-6} \div 10^{-4}$ м – во много раз больше длины свободного пробега молекул газа, что естест-

венно, так как скорость горения ($10^{-2} \div 10$ м/с) намного меньше скорости звука. Этот вывод служит обоснованием применимости дифференциальных уравнений молекулярного переноса, которые используются в теории распространения пламени.

Анализ [106] показывает, что существование режима распространения пламени однозначно определяется параметром $\Gamma = \frac{C}{Q} \frac{RT_0 T_m}{E}$. Он характеризует отношение константы скоростей реакций при температурах T_0 и T_m :

$$\frac{k(T_m)}{k(T_0)} = \frac{\exp[-E/RT_m]}{\exp[-E/RT_0]} = \exp\left[\frac{E(T_m - T_0)}{RT_m T_0}\right] = e^{\frac{1}{\Gamma}}.$$

Вырождение стационарной тепловой волны наступает при увеличении параметра Γ . Оно происходит непрерывно, однако режим распространения фронта пламени может иметь место лишь при $\Gamma < 0,1$. Это означает, что скорость реакции при наибольшей температуре в волне должна превышать скорость реакции при начальной температуре не менее чем в 10000 раз.

Предполагаем, что существует стационарный режим распространения ламинарного плоского фронта пламени, рассмотрим решение уравнений тепломассопереноса для этого фронта. Метод решения дифференциальных уравнений одинаков для каждой зон. Выберем произвольно некоторый элемент объема в пламени между сечениями x_1 и x_2 . Примерное распределение температуры в этом объеме показано на рис. 5.3, в котором будут находиться две соседние зоны: между сечениями x_1 и x_* фронта расположена зона прогрева вещества, а между x_* и x_1 – зона n -й химической реакции.

Реальный источник тепловыделения заменяем ступенчатой моделью [211], согласно которой скорость n -й химической реакции отлична от нуля при температурах больше некоторой величины T_{nn} . Величина скорости постоянна

$$\Phi_{mn} = \begin{cases} W_n(\varepsilon_i, T)|_{max}, & \text{при } T \geq T_{nn} \\ 0, & \text{при } T < T_{nn} \end{cases} \quad (5.3)$$

В ранних работах [177] температура воспламенения и скорость химической реакции считались физическими константами горючей смеси (наряду с плотностью, теплоемкостью и т. д.). В сделанном предположении скорость химической реакции не является постоянной величиной, а зависит от условий распространения пламени и от максимальной температуры горения.

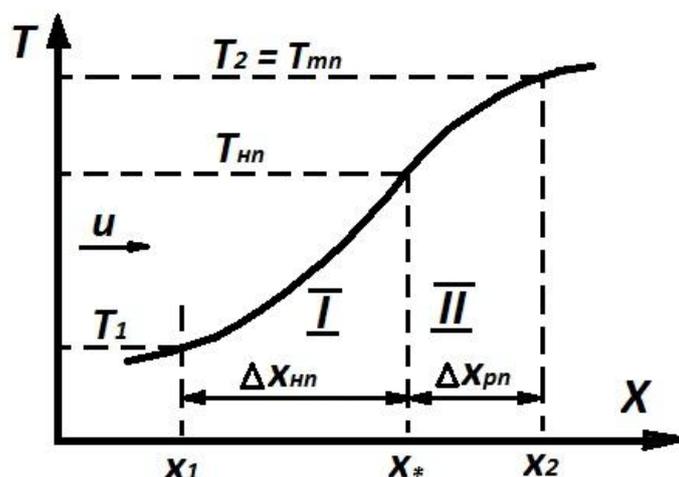


Рис. 5.3. Примерное распределение температуры в расчетной зоне горения

Например, некоторая горючая смесь дает температуру горения 2000 К и заметная реакция идет в интервале 1700÷2000 К. Путем повышения начальной температуры увеличим температуру горения до 3000 К, при этом будем утверждать, что реакция идет, скажем, в интервале 2300÷3000 К, а ниже ее можно пренебречь. Встает вопрос: на каком основании пренебрегаем сейчас реакцией при 1700÷2000 К, которую раньше считали быстрой? Дело в том, что более высокая температура горения, ни в коем случае не уменьшая скорость реакции при 1700÷2000 К, значительно увеличивает скорость распространения пламени, и время сокращается. В медленно горящей смеси (с температурой горения 2000 К) времени изменения температуры от 1700÷2000 К было достаточно для того, чтобы прореагировала вся горючая смесь. В быстрогорящей смеси (с температурой горения 3000 К) время пребывания смеси в интервале температур 1700÷2000 К сокращается настолько, что при таких температурах реагирует лишь малая часть смеси. Сейчас устанавливается такая скорость пламени, которая соответствует реакции, протекающей с более высокой скоростью при температурах 2300÷3000 К, чтобы за время прохождения этого интервала температур горючая смесь прореагировала полностью. В этом суть отличия начальной температуры реакции T_{nn} от употреблявшихся ранее температур воспламенения.

Ширина модельного источника реакции подбирается так, чтобы выполнялось равенство (см. рис. 5.4):

$$\Phi_{mn}(T_{kn} - T_{nn}) = \int_0^{T_{kn}} k_n e^{-\frac{E_n}{RT}} (1 - \varepsilon_i)^{Z_n} dt. \quad (5.4)$$

Это означает, что на рис. 5.4 площади под кривыми модельного ступенчатого и реального источников одинаковы.

Данная аппроксимация дает удовлетворительные результаты, если $(T_{kn} - T_{mn}) / (T_{kn} - T_0) \ll 1$.

Важнейшей задачей теории горения является вычисление нормальной скорости распространения пламени. Она зависит от способности химической реакции в пламени перерабатывать горючую смесь в продукты реакции, т. е. существенно связана с химической кинетикой процесса.

Горючая смесь, текущая слева направо (см. рис. 5.3), нагревается в зоне реакции вследствие поступления тепла путем теплопроводности из зоны высокой температуры, а также вследствие выделения тепла химической реакцией. Так как по мере повышения температуры резко возрастает скорость выделения тепла химической реакцией, элемент объема в этой зоне отдает тепла холодным слоям больше, чем получает от горячих (выделяется тепла значительно больше, чем поглощается). Градиент температуры по мере приближения к исходным веществам растет по абсолютному значению – выпуклость кривой $T = f(x)$ обращена вверх. В зоне прогрева химической реакцией пренебрегаем, и элемент объема получает больше тепла от горячих слоев, чем отдает его холодным (тепло поглощается, но не выделяется) – градиент температуры уменьшается, и кривая распределения температуры обращена выпуклостью вниз. Из этого следует, что на границе раздела зон градиент температуры имеет максимальное значение и кривая $T = f(x)$ в этом сечении имеет точку перегиба.

В системе координат, связанной с движущимся фронтом пламени, уравнения теплопроводности и диффузии для стационарного процесса по аналогии с работами [3, 119] запишутся так:

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} - u \frac{\alpha}{c \rho^2 u^2} \frac{dT}{dx} + b_n \frac{Q_n \Phi_{mn}}{c} = 0, \quad (5.5)$$

$$D_i \frac{d^2 \varepsilon_i}{dx^2} - u \frac{d\varepsilon_i}{dx} + b_n \Phi_{mn} = 0, \quad (5.6)$$

где Q_n – удельный тепловой эффект реакции;

α – параметр, характеризующий тепловые потери в окружающую среду;

b_n – параметр, $b_n = 1$ в зоне, где происходит n -я реакция, в зоне, где n -я реакция отсутствует, принимает $b_n = 0$ и имеем зону прогрева для компонентов ε_i , участвующих в n -й реакции.

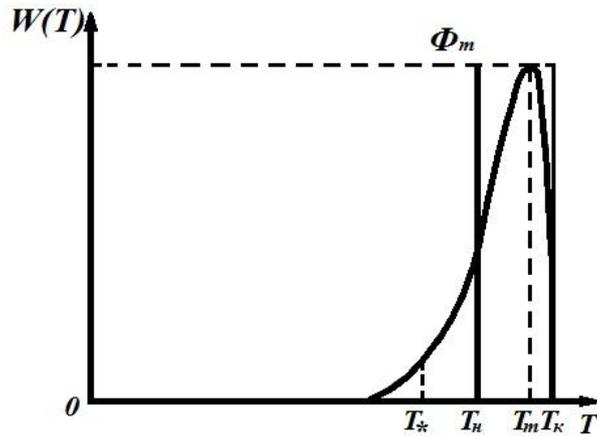


Рис. 5.4. Модельный источник реакции

Уравнения переноса показывают, что изменение тепловой энергии (массы) элемента объема происходит за счет молекулярной теплопроводности (диффузии), в результате движения смеси со скоростью u – конвективный перенос и за счет выделения тепла (изменения массы компонента смеси) при протекании химической реакции.

Первое слагаемое в уравнении (5.5) может быть как больше, так и меньше нуля. При низких температурах градиент температуры растет (см. рис. 5.3), он положителен, а при высоких температурах градиент уменьшается – слагаемое отрицательное. Так как в результате решения уравнения находится градиент температуры и его изменение, то знак слагаемого автоматически изменяется при переходе в зону реакции.

Второй и третий члены в уравнении всегда отрицательны потому, что свежая смесь всегда поступает из более холодной части объема и уменьшает количество тепла, потери тепла теплопроводностью в окружающую среду (третье слагаемое) также могут быть только отрицательными.

Четвертое слагаемое выражает тепло, которое выделяется (поглощается для эндотермической реакции, но тогда $Q < 0$) при протекании химической реакции, т. е. оно всегда положительно.

Уравнения переноса имеют следующие условия сопряжения на границах зон:

$$\begin{aligned}
 x = x_1: T = T_1; \varepsilon_i = \varepsilon_{i1}; -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right| = q_1; -D_i \left. \frac{d\varepsilon_i}{dx} \right| = M_1 \\
 x = x_*: T = T_* = T \Big|_{x_*^-} = T \Big|_{x_*^+}; \varepsilon_i = \varepsilon_{i*} = \varepsilon_i \Big|_{x_*^+} = \varepsilon_i \Big|_{x_*^-} \\
 -\lambda_+ \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_*^+} = -\lambda_- \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_*^-} = q_*
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

$$-D_{i+} \frac{d\varepsilon_i}{dx} \Big|_{x_*^+} = -D_{i-} \frac{d\varepsilon_i}{dx} \Big|_{x_*^-} = M_*$$

$$x = x_2: T = T_2 = T_k; \varepsilon_i = \varepsilon_{i2}; -\lambda \frac{dT}{dx} \Big| = q_2; -D_i \frac{d\varepsilon_i}{dx} \Big| = M_2,$$

которые указывают [101] на непрерывность и монотонность распределения температур и концентраций и их потоков.

Систему уравнений нужно дополнить уравнением неразрывности массового потока и уравнением сохранения массы:

$$\frac{d(pu)}{dx} = 0; \sum_i \varepsilon_i = 1. \quad (5.8)$$

Добавка с массовой долей ν не вступает в химическое взаимодействие, т. е.

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1 - \nu; \sum_{i=3}^I \varepsilon_i = \nu. \quad (5.9)$$

Рассмотрим решение системы уравнений (5.3÷5.9) [151].

5.1.1. Зона прогрева в пламени

Прежде всего, замечаем, что в зоне прогрева пренебрегаем химическими реакциями, и поэтому глубины превращения веществ постоянны, т. е.

$$\frac{d\varepsilon_i}{dx} = 0; \varepsilon_i = \varepsilon_{i1} = \varepsilon_{i*} = const$$

$$M_i = M_{i1} = Const = M_{i*}.$$

Для решения уравнения теплопроводности принимаем $b_n = 0$, тогда первый интеграл уравнения переноса (5.5) будет иметь вид:

$$a \frac{dT}{dx} - \left(u + \frac{\alpha}{cu\rho^2} \right) (T - T_1) - \frac{q_1}{c\rho} = 0.$$

Тепло, приходящее в выбранный элемент объема, идет на нагревание вещества и передается далее холодной смеси, стоки и источники тепла в зоне прогрева отсутствуют, кроме теплопотерь. Находим тепловой поток в зоне прогрева:

$$q = q_1 + \left(c\rho u + \frac{\alpha}{\rho u} \right) (T - T_1)$$

или

$$q_* = q_1 + \left(c\rho u + \frac{\alpha}{\rho u} \right) (T_n - T_1) \sim c'\rho u (T_0 - T_{nn}). \quad (5.10)$$

При стационарном процессе тепловой поток, поступающий с «теплого» конца в зону прогрева, должен быть достаточен для нагревания топливной смеси от начальной температуры до T_{nn} и компенсации потерь тепла.

Второй интеграл уравнения теплопроводности даёт распределение температуры внутри зоны прогрева:

$$T = T_1 - \frac{q_1}{c\rho u \left(1 + \frac{\alpha}{c\rho^2 u^2}\right)} + \left[T_n - T_1 + \frac{q_1}{c\rho u \left(1 + \frac{\alpha}{c\rho^2 u^2}\right)} \right] e^{\frac{u}{a} \left(1 + \frac{\alpha}{c\rho^2 u^2}\right) (x - x_*)}.$$

Отсюда видно, что тепловые потери как бы увеличивают теплоёмкость системы [101]:

$$c' = c \left(1 + \frac{\alpha}{c\rho^2 u^2} \right), \text{ тогда } a' = \frac{\lambda}{c'\rho u} \quad \text{и}$$

$$T = T_1 - \frac{q_1}{c'\rho u} + \left(T_n - T_1 + \frac{q_1}{c'\rho u} \right) e^{\frac{u}{a'} (x - x_*)}. \quad (5.11)$$

С учётом (5.10) $T = T_0 + (T_n - T_0) e^{\frac{u}{a'} (x - x_*)}$ получаем михельсоновский профиль температур (см. уравн. 5.2). Если разложить экспоненту в ряд и, из-за узости зоны, оставить только первые члены разложения, то последнее выражение упростится:

$$T \approx T_0 + \frac{u}{a'} (T_n - T_0) (x - x_*) + \frac{u^2}{2a'^2} (T_n - T_0) (x - x_*)^2.$$

Из (5.11) получаем ширину зоны прогрева:

$$\Delta x_{nn} = x_* - x_1 = \frac{a'}{u} \ln \frac{q_*}{q_1} = \frac{a'}{u} \ln \left[\frac{q_1 + c'\rho u (T_n - T_1)}{q_1} \right]. \quad (5.12)$$

Время прохождения зоны прогрева

$$\Delta t_{nn} = \frac{\Delta x_{nn}}{u} = \frac{a'}{u^2} \ln \left[\frac{c'\rho u (T_n - T_1) + q_1}{q_1} \right]. \quad (5.13)$$

Для определения размера зоны нужно знать скорость горения и входящий и выходящий тепловые потоки или температуры на границах зоны.

5.1.2. Зона реакции в пламени

Если продифференцировать уравнение (5.9), то получаем

$$\frac{d\varepsilon_1}{dx} + \frac{d\varepsilon_2}{dx} = 0.$$

Это означает, что в системе координат, связанной с поверхностью раздела фаз (или с фронтом пламени), диффузионные потоки вообще отсутствуют при стационарном распространении пламени, что подтверждается в работе [60].

Интегрирование уравнения диффузии (5.6) в зоне реакции даёт выражение для диффузного потока ($b_n = I$)

$$D_i \frac{d\varepsilon_i}{dx} - u(\varepsilon_i - \varepsilon_{i1}) + \Phi_{mn}(x - x_*) = 0. \quad (5.14)$$

На «тёплом» конце рассматриваемого элемента объёма реакция прекращается из-за полного исчезновения исходных продуктов реакции, и потоки на этой границе зоны будут равны нулю. Это возможно, если ширина зоны реакции

$$\Delta x_{pn} = x_2 - x_* = \frac{u(\varepsilon_{i2} - \varepsilon_{i1})}{\Phi_{mn}} = \frac{u\Delta\varepsilon_n}{\Phi_{mn}}. \quad (5.15)$$

Уравнение теплопроводности (5.5) даёт выражения для теплового потока:

$$a \frac{dT}{dx} - u \left(1 + \frac{\alpha}{c\rho^2 u^2} \right) (T - T_n) + \frac{Q_n \Phi_{mn}(x - x_*)}{c} - \frac{q_*}{c\rho} = 0 \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} \text{или} \quad q &= c' \rho u (T - T_n) + Q_n \Phi_{mn} \rho (x - x_*) + q_* \\ q_2 &= -c' \rho u (T_n - T_k) + Q_n \rho u \Delta\varepsilon_n + q_* \end{aligned} \quad (5.17)$$

В отличие от зоны прогрева, тепло не только поступает из более высокотемпературной части пламени, но и выделяется (поглощается при эндотермической реакции) в ходе химического превращения вещества.

Из дальнейшего интегрирования (5.14) и (5.16) получаем для зоны реакции распределения температур и концентраций компонентов смеси:

$$T = T_n + \frac{Q_n \Delta\varepsilon_n}{c' \Delta x_{pn}} \left(\frac{a'}{u} + x - x_* \right) + \frac{q_*}{c' \rho u} - \left[\frac{q_*}{c' \rho u} + \frac{a' Q_n \Delta\varepsilon_n}{u c' \Delta x_{pn}} \right] e^{\frac{u}{a'}(x - x_*)} \quad (5.18)$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} + \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta x_{pn}} \left(\frac{D_i}{u} + x - x_* \right) - \frac{D_i}{u} \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta x_{pn}} e^{\frac{u}{D_i}(x-x_*)}. \quad (5.19)$$

Обычно ширина зоны реакции бывает на порядок меньше зоны прогрева, поэтому её можно считать узкой. Разложение экспоненты в ряд преобразует последние уравнения:

$$T = T_n - \frac{q_*}{c' \rho u} \frac{u}{a'} (x - x_*) - \frac{u^2}{2a'^2} \left[\frac{q_*}{c' \rho u} + \frac{a' Q_n \Delta\varepsilon_n}{u c' \Delta x_{pn}} \right] (x - x_*)^2 \quad (5.20)$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} - \frac{u}{2D_i} \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta x_{pn}} (x - x_*)^2 \cong \varepsilon_{i1} + \Delta\varepsilon_n \left(\frac{x-x_*}{\Delta x_{pn}} \right)^2. \quad (5.21)$$

В конденсированной фазе коэффициент диффузии очень мал, и из (5.19) получаем (при $D_i = 0$)

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} + \Delta\varepsilon_n \left(\frac{x-x_*}{\Delta x_{pn}} \right). \quad (5.22)$$

Находим ширину зоны реакции из (5.20) и (5.18):

$$\Delta x_{pn} \cong \frac{\frac{a'}{u}(T_n - T_k)}{\frac{q_*}{c' \rho u} + \frac{Q_n \Delta\varepsilon_n}{2c'}} = \frac{a'}{u} \ln \left[\frac{q_2 - a' \rho Q_n \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta x_{pn}}}{q_* - a' \rho Q_n \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta x_{pn}}} \right]. \quad (5.23)$$

С учётом этого распределение температуры (5.20) примет вид:

$$T \cong T_n + (T_k - T_n) \left(\frac{x - x_*}{\Delta x_{pn}} \right)^2.$$

Сравнение последней зависимости с (5.22) даёт зависимость глубины прохождения реакции от температуры:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} + \Delta\varepsilon_n \frac{T - T_n}{T_k - T_n}. \quad (5.24)$$

Такое же выражение получается и для реакции в конденсированной фазе, если в (5.20) пренебречь членами второго порядка и сравнить с (5.22).

Уравнения (5.21 ÷ 5.24) получаются, если в (5.19) сделать следующее преобразование экспоненты:

$$e^{\frac{u}{D_i}(x-x_*)} = e^{\frac{a'u}{D_i a}(x-x_*)} = \left\{ e^{\frac{u}{a}(x-x_*)} \right\}^{\frac{1}{L}},$$

где $L = \frac{a}{D_i}$ – число Льюиса, которое характеризует соотношение между интенсивностями переноса массы компонента диффузией и переноса теплоты теплопроводностью.

Сейчас подстановка (5.18) в (5.19) даёт выражение:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} + \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta x_{pn}} \left(\frac{a'}{u} L + x - x_* \right) - L \frac{a'}{u} \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Delta x_{pn}} \left\{ \frac{T - T_H - \frac{Q_n \Delta\varepsilon_n}{c' \Delta x_{pu}} \left(\frac{a'}{u} + x - x_* \right) - \frac{q_*}{c' \rho u}}{-\frac{q_*}{c' \rho u} - \frac{a' Q_n \Delta\varepsilon_n}{u c' \Delta x_{pn}}} \right\}^{\frac{1}{L}},$$

т. е. получили зависимость глубины реакции от числа Льюиса, приравнявая его единице, получаем необходимые выражения.

Это подтверждает, что использованное ранее разложение экспонента до трёх членов верно – значит, действительно ширина зоны реакции узка, т. е.

$$\frac{u}{a}(x - x_*) \ll 1 \quad \text{и} \quad \frac{u}{D_i}(x - x_*) \ll 1.$$

5.2. Нормальная скорость распространения пламени

Нормальную скорость распространение пламени находим, приравняв уравнения (5.23) и (5.15) [206]:

$$u^2 = \frac{a'(T_k - T_H) \Phi_{mn}}{\Delta\varepsilon_n \left[\frac{Q_n \Delta\varepsilon_n}{2c'} + \frac{q_2}{c' \rho u} \right]}. \quad (5.25)$$

Время прохождения зоны реакции:

$$\Delta t_{pn} = \frac{\Delta x_{pn}}{u} = \frac{a'(T_k - T_H)}{u^2 \left[\frac{Q_n \Delta\varepsilon_n}{2c'} + \frac{q_2}{c' \rho u} \right]} = \frac{\Delta\varepsilon_n}{\Phi_{mn}}. \quad (5.26)$$

Из уравнения (5.26) следует, что скорость химического превращения должна быть такой, чтобы за время прохождения зоны реакции исходные вещества этой реакции были бы полностью израсходованы. В свою очередь, скорость химической реакции связана со скоростью горения (5.25). Уравнение (5.25) показывает также, что скорость распространения пламени зависит как от полного тепловыделения в данной зоне, так и от количества тепла, поступающего в зону

теплопроводностью q_2 . В случае если тепловыделение будет значительно превосходить тепло, поступающее в зону, то данная химическая реакция будет определять нормальную скорость распространения, т. е. будет ведущей в пламени. Следовательно, скорость горения и скорость химического превращения – тесно связанные величины и определяются максимальной температурой в зоне T_{mn} .

Подставим (5.24) в зависимость (5.1) и применим метод преобразования экспоненты [199]:

$$e^{-\frac{E_n}{RT}} = e^{-\frac{E_n}{RT_{mn}}} e^{\frac{E_n}{RT_{mn}^2}(T-T_{mn})},$$

получаем зависимость скорости реакции от температуры

$$w_n(T) = k_n e^{-\frac{E_n}{RT_{mn}}} e^{\frac{E_n}{RT_{mn}^2}(T-T_{mn})} (\Delta\varepsilon_n)^{Z_n} \left(\frac{T_{mn}-T}{T_{mn}-T_{nn}}\right)^{Z_n}. \quad (5.27)$$

Максимум скорости будем наблюдать при температуре

$$T_n^{(m)} = T_{mn} - Z_n \frac{RT_{mn}^2}{E_n}, \quad (5.28)$$

а само максимальное значение скорости равно

$$\Phi_{mn} = k_n (\Delta\varepsilon_n)^{Z_n} e^{-\frac{E_n}{RT_{mn}}} \left[\frac{Z_n RT_{mn}^2}{e E_n \Delta T_{pn}}\right]^{Z_n}. \quad (5.29)$$

В произвольно выбранном объёме граница раздела зон прогрева и реакции проходит при температуре T_{nn} , которую следует определить. Условие (5.4) с учётом (5.27) и (5.29) даёт

$$\Delta T_{pn} = \frac{RT_{mn}^2}{E_n} \left(\frac{e}{Z_n}\right)^{Z_n} \gamma(Z_n + 1, \theta_{0n}),$$

где $\gamma(Z_n + 1, \theta_{0n}) = \int_0^{\theta_{0n}} e^{-\theta_n} \theta_n^{Z_n} d\theta_n$ есть неполная гамма-функция [199],

$$\theta_n = \frac{E_n}{RT_{mn}^2} (T_{mn} - T) \text{ и } \theta_{0n} = \frac{E_n}{RT_{mn}^2} (T_{mn} - T_0).$$

Расчёт показывает, что $\theta_{0n} \gg 1$ и значение интеграла от него не зависит (можно расширить пределы интегрирования от 0 до ∞), поэтому в последнем равенстве два сомножителя зависят только от порядка реак-

ции z_n . Введем специальное обозначение $A_{(Z_n)}^{(T)} = \left(\frac{e}{z_n}\right)^{z_n} \gamma(Z_n + 1, \theta_{0n})$, тогда перепад температур в зоне реакции будет равен

$$\Delta T_{pn} = T_{mn} - T_{nn} = A_{(Z_n)}^{(T)} \frac{RT_{mn}^2}{E_n}. \quad (5.30)$$

Находим степень разложения вещества в интервале температур от T_{nn} до T_m . Введем новое обозначение $y = \frac{E_n}{RT_m^2} (T_m - T)$, тогда, подставляя (5.29) в (5.27), получаем для скорости химической реакции уравнение

$$W(y) = \Phi_{mn} e^{-y} \left(\frac{e}{z_n}\right)^{z_n} y^{z_n}.$$

С учетом выражений (5.30) и (5.24) преобразуем подстановку $y = A_{(Z_n)}^{(T)} \frac{(T_m - T)}{\Delta T_{pn}} = A_{(Z_n)}^{(T)} \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon)}{\Delta \varepsilon_n}$, сейчас по аналогии с интегралом (5.4) находим

$$\Phi_{mn}(\varepsilon_n - \varepsilon) = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_m} W(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\Delta \varepsilon_n}{A_{(Z_n)}^{(T)}} \int_0^{A_{(Z_n)}^{(T)}} \Phi_{mn} \left(\frac{e}{z_n}\right)^{z_n} y^{z_n} dy.$$

Получаем степень разложения вещества в рассматриваемом интервале температур

$$\Delta \varepsilon_{pm} = A_{(Z_n)}^{(\varepsilon)} \Delta \varepsilon_{nm}, \quad (5.31)$$

где $A_{(Z_n)}^{(\varepsilon)} = \frac{1}{A_{(Z_n)}^{(T)}} \int_0^{A_{(Z_n)}^{(T)}} \left(\frac{e}{z_n}\right)^{z_n} y^{z_n} dy = \frac{\gamma(Z_n + 1, A_{(Z_n)}^{(T)})}{\gamma(Z_n + 1, \theta_{0n})}$.

Подставляем полученное выражение для разности температур в зоне реакции (5.30) в полученные выше формулы (5.23–5.29), получаем окончательно:

максимальное значение скорости химической реакции

$$\Phi_{mn} = k_n (\Delta \varepsilon_n)^{z_n} A_{(Z_m)}^{(\Phi)} e^{-\frac{E_n}{RT_{mn}}}; \quad (5.32)$$

нормальную скорость распространения пламени

$$u_0^2 = \frac{A_{(Z_n)}^{(u)} c' a' k_n (\Delta \varepsilon_n)^{z_n - 1} RT_{mn}^2}{\frac{Q_n \Delta \varepsilon_n + q_2}{2} \rho u} e^{-\frac{E_n}{RT_{mn}}}; \quad (5.33)$$

ширину зоны реакции

$$(\Delta x_{pn})^2 = \frac{A_{(Z_n)}^{(x)} c' a' R T_{mn}^2 e^{\frac{E_n}{RT_{mn}}}}{k_n E_n (\Delta \varepsilon_n)^{Z_n - 1} \left(\frac{Q_n \Delta \varepsilon_n}{2} + \frac{q_2}{\rho u} \right)}; \quad (5.34)$$

время пребывания смеси в зоне реакции

$$\Delta t_{pn} = \frac{A_{(Z_n)}^{(\Delta t)} e^{\frac{E_n}{RT_{mn}}}}{k_n (\Delta \varepsilon_n)^{Z_n - 1}}, \quad (5.35)$$

где $A_{(Z_n)}$ – коэффициенты зависят от порядка реакции:

$$A_{(Z_n)}^{(\Phi)} = \left[\frac{e}{Z_n} A_{(Z_n)}^{(T)} \right]^{-Z_n}; \quad A_{(Z_n)}^{(u)} = A_{(Z_n)}^{(T)} A_{(Z_n)}^{(\Phi)}$$

$$A_{(Z_n)}^{(x)} = \frac{A_{(Z_n)}^{(T)}}{A_{(Z_n)}^{(\Phi)}}; \quad A_{(Z_n)}^{(\Delta t)} = \left[A_{(Z_n)}^{(\Phi)} \right]^{-1}.$$

Численное значение коэффициентов приведено в табл. 5.1. Анализ полученных результатов показывает, что для определения рассмотренных параметров горения, кроме известных теплофизических, кинетических характеристик топливной смеси и её состава, нужно знать значения или температур на границах рассматриваемой области пламени T_1 и T_{kn} , или связанных с ними уравнениями (5.10) и (5.17) тепловых потоков, а также нужно знать точное значение одной из границ зоны $x_{1,2}$.

Таблица 5.1

Влияние порядка реакции на параметры горения

№	Коэффициент	Численное значение $A_{(Z)}$						
		0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
1	z	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
2	$\gamma(z+1, \theta_{om})^*$	1.00	0.886	1.00	1.33	2.00	3.32	6.00
3	$A_{(Z)}^{(T)} = \left(\frac{e}{z} \right)^z \gamma(z+1, \theta_o)$	1.00	2.07	2.72	3.24	3.69	4.10	4.46
4	$A_{(Z)}^{(\Phi)} = \left[\frac{e}{z} * A_{(Z)}^{(T)} \right]^{-z}$	1.00	0.298	0.135	0.0701	0.0397	0.0239	0.0151
5	$A_{(Z)}^{(x)} = A_{(Z)}^{(T)} / A_{(Z)}^{(\Phi)}$	1.00	6.92	20.1	46.3	93.2	171.0	295.0
	$\left[A_{(Z)}^{(x)} \right]^{\frac{1}{2}}$	1.00	2.63	4.48	6.80	9.65	13.1	17.2
6	$A_{(Z)}^{(u)} = A_{(Z)}^{(T)} * A_{(Z)}^{(\Phi)}$	1.00	0.616	0.368	0.228	0.147	0.098	0.0675
	$\left[A_{(Z)}^{(\Phi)} \right]^{\frac{1}{2}}$	1.00	0.785	0.607	0.477	0.383	0.313	0.260

№	Коэффициент	Численное значение $A_{(z)}$						
		7	$A_{(z)}^{(\Delta t)} = [A_{(z)}^{(\Phi)}]^{-1}$	1.00	3.35	7.39	14.3	25.2
8	$A_{(z_n)}^{(\varepsilon)} = \frac{\gamma(z_n+1, A_{(z_n)}^{(m)})}{\gamma(z_n+1, \theta_{0n})}$	0.63	0.75	0.76	0.74	0.71	0.69	0.65
* Численное значение взято из [223], $\theta_o = \frac{E_m}{RT_m^2(T_m - T_o)}$. $\gamma(z + 1, \theta_o) = \int_0^{\theta_o} e^{-\theta} \theta^z d\theta$ – неполная гамма-функция, $\theta_o = \theta_{T=T_o}$								

Практически для проведения расчёта всегда известны граница раздела фаз топливной смеси, с которой совмещается начало системы отсчёта $x = 0$, начальная температура смеси T_o и отсутствие тепло- массопотоков в бесконечно удалённых точках от пламени (при $x \rightarrow \pm\infty$), т. е. для решения системы уравнений (5.1÷5.9) бывает достаточное количество граничных условий (5.7). Так как описание явлений не зависит от выбора начала координат, то уравнения и граничные условия теории распространения пламени должны быть инвариантны по отношению к пространственному сдвигу, т. е. одна константа интегрирования, характеризующая возможность смещения координаты, должна всегда оставаться неопределённой. Лишнее граничное условие приводит к дополнительному соотношению, накладываемому на параметр системы, и система уравнений имеет решение не для любого значения параметра, а лишь при определённом единственном его значении [101]. Этим параметром обычно является скорость горения. Таким образом, скорость пламени в теории горения является своеобразным собственным значением задачи.

5.3. Влияние инертной добавки на параметры горения

Введение внутрь топлива инертных добавок [3] может существенно снизить максимальную температуру реакции и тем самым уменьшить скорость распространения пламени [150, 151].

Предположим, что время релаксации процессов в газовой фазе мало по сравнению со временем изменения распределения температуры в конденсированной фазе [61]. Значит, мгновенное значение максимальной температуры в газовой фазе T_m полностью определяется значениями температуры поверхности топлива и градиентом температуры в конденсированной фазе у поверхности раздела фаз. Необ-

ходимая зависимость получается, если применить (5.17) отдельно для конденсированной и газовой фаз.

$$q_{s-} = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = -c'_s \rho u (T_s - T_0) + \rho u Q_s \Delta \varepsilon_s, \quad (5.36)$$

$$c'_q \rho u (T_m - T_s) - \rho u Q_q \Delta \varepsilon_q - q_{s+} = 0, \quad (5.37)$$

где учтено, что при $x \rightarrow -\infty$ $T = T_0$, $x \rightarrow +\infty$ $T = T_m$

Q_s – полное удельное тепловыделение в конденсированной фазе,
 Q_q – полное удельное тепловыделение в газовой фазе.

После прохождения фронта пламени все реакции прекратятся, температура достигает наибольшего значения и её градиент станет равен нулю.

В уравнении (5.37) четыре переменные: T_m, T_s, u, q_s .

Согласно условию (5.7) $q_{s-} = q_{s+}$, т. е. температура поверхности T_s тесно связана с потоком и градиентом температуры (5.36). Примем, что $T_s = f\left(\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0}\right)$, тогда $T_m = f\left(u, \frac{dT_s}{dx}\right)$.

В [61] доказано, что горение будет устойчивым, если

$$\left. \frac{dT_m}{du} \right|_{\frac{dT_s}{dx}} \leq \left. \frac{dT_m}{du} \right|_u. \quad (5.38)$$

Из уравнения (5.33) следует, что $u \sim \exp\left[-\frac{E_m}{2RT_m}\right]$, т. е.

$$\left. \frac{dT_m}{du} \right|_u = \left(\frac{du}{dT_m}\right)^{-1} = \frac{2RT_m^2}{E_m} u^{-1}, \text{ при } u = \text{Const.}$$

$$\text{Из (5.37) находим } \left. \frac{dT_m}{du} \right|_{\frac{dT_s}{dx}} = \frac{\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_s}}{c'_p \rho} u^{-2}, \text{ при } \frac{dT_s}{dx} = \text{Const.}$$

С учётом (5.36), подставляя полученные дифференциалы в неравенство (5.38), получаем по аналогии с [70, 120] условие устойчивости горения топливной смеси:

$$\frac{E_m(T_s - T_0)}{2RT_m^2} \frac{c'_s}{c'_p} \leq \left[1 - \frac{Q_s \Delta \varepsilon_s}{c'_s(T_s - T_0)}\right]^{-1}. \quad (5.39)$$

5.3.1. Стационарное горение топливной смеси

Из опыта известно, что в горючих смесях, сильно разбавленных инертными газами, пламя не распространяется. В реальных условиях приходится считаться с потерями тепла из волны в окружающую сре-

ду через стенки трубки и в область остывающих продуктов горения, а также с потерями на излучение.

При адиабатическом горении монотоплива (без инертной добавки) топливо, находящееся в конденсированной фазе, нагревается за счет теплового потока q из зоны горения от начальной температуры T_0 до температуры раздела фаз T_s . Далее происходит фазовый переход и пары, также за счет теплового потока, дополнительно прогреваются до температуры T_m , при которой идет химическая реакция, определяющая скорость горения топлива. Здесь под фазовым переходом понимается любое превращение конденсированной фазы в газовую, при этом могут быть не только эндотермические реакции, но и экзотермические [61].

Из уравнений (5.36, 5.37) определяются максимальная температура горения монотоплива

$$T_{m_0} = T_{s_0} + \frac{Q+q_s}{c_q} - \frac{c_s}{c_q} (T_{s_0} - T_0), \quad (5.40)$$

градиент температуры у поверхности монотоплива

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_{s_0}} = \frac{c_s \rho u}{\lambda} (T_{s_0} - T_0) - \frac{q_s}{\lambda} u \rho, \quad (5.41)$$

где $Q = Q_s + Q_q$ – общее тепловыделение в волне горения.

Для чисто газовых систем нет фазового перехода $q_s = 0$, и следует принять $c_s = c_q$, уравнение (5.40) превращается в выражение $T_m = T_0 + Q/c$, которое совпадает с аналогичным выражением, взятым из [28].

Если ввести внутрь топлива химически инертную добавку с массовой долей ν , такую, чтобы она перешла внутри пламени из конденсированной фазы в газовую. При этом значения параметров горения изменятся. Введем для характеристики добавки температуру по аналогии с (5.40) T' , которую назовем «температурой горения» добавки:

$$T' = T_{fs} + \frac{q_{fs}}{c_{fq}} - \frac{c_{fs}}{c_{fq}} (T_{fs} - T_0), \quad (5.42)$$

где T_{fs} – температура поверхности добавки, q_{fs} – теплота фазового перехода добавки, c_{fs}, c_{fq} – теплоемкости добавки в конденсированной и в газовой фазах.

Сейчас тепло, выделяющееся при горении топлива и при фазовых переходах монотоплива и добавки, идет на нагревание всей сме-

си. С учетом того что массовая доля монотоплива стала равна $(1 - \nu)$ и что конечные температуры топлива и добавки равны температуре смеси T_m , уравнение теплового баланса примет вид:

$$(Q + q_s)(1 - \nu) + q_{fs}\nu - [c_s(T_s - T_0) + c_q(T_m - T_s)](1 - \nu) - [c_{fs}(T_{fs} - T_0) + c_{fq}(T_m - T_{fs})]\nu = 0. \quad (5.43)$$

Откуда максимальная температура смеси равна

$$T_m = \frac{(1-\nu)[Q+q_s-c_s(T_s-T_0)+c_qT_s]+v[q_{fs}-c_{fs}(T_{fs}-T_0)+c_{fq}T_{fs}]}{c_q(1-\nu)+c_{fq}\nu}. \quad (5.44)$$

С учетом температур (5.40 и 5.42) максимальная температура горения смеси (5.44) понизится и будет равна

$$T_m = T_{m0} \left[\frac{1-\nu(1-c_m T'/T_{m0})}{1-\nu(1-c_m)} \right] \quad (5.45)$$

где ν – массовая доля инертной добавки,

C_m – отношение теплоемкости добавки и монотоплива при наибольшей температуре.

Уменьшение максимальной температуры горения вызывает изменение других параметров горения. Сейчас массу прореагировавшего вещества m_p следует относить к массе всей топливной смеси $m_{см}$, а не к массе монотоплива $m_{моно}$: $\Delta\varepsilon_m = m_p/m_{см}$. Так как $m_{моно}/m_{см} = 1 - \nu$, а $\Delta\varepsilon_n = m_p/m_{моно}$, то при горении топливной смеси в расчетных формулах следует заменить глубину разложения $\Delta\varepsilon_n$ на $\Delta\varepsilon_m = m_p/m_{см} = m_p/m_{моно} * (1 - \nu) = \Delta\varepsilon_n(1 - \nu)$.

Сейчас формулы (5.30÷5.35) для топливной смеси принимают следующий вид.

Перепад температур в зоне реакции:

$$\Delta T_m = A_{z_n}^{(T)} \frac{RT_m^2}{E_n} = \Delta T_{m0} \left(\frac{T_m}{T_{m0}} \right)^2,$$

максимальная скорость реакции:

$$\Phi_m = k_n (\Delta\varepsilon_n)^{z_n} A_{(z_m)}^{(\Phi)} e^{-\frac{E_m}{RT_m}} = \Phi_{m0} \exp(-\Delta Q_m),$$

где учтено, что скорость зависит в основном от температуры,

$$\Delta Q_m = \frac{E_m}{RT_{m0}^2} (T_{m0} - T_m) - \text{безразмерное понижение температуры.}$$

Нормальная скорость распространения пламени:

$$u^2 = \frac{a'(T_k - T_n)\Phi_m}{\Delta\varepsilon_m \left[\frac{Q_n \Delta\varepsilon_m}{2c'} + \frac{q_2}{c' \rho u} \right]} = \frac{c' a' (\Delta T_m) \Phi_m}{(1-\nu)^2 \Delta\varepsilon_n \left[\frac{Q_n \Delta\varepsilon_n}{2} + \frac{q_2}{\rho u} \right]}, \quad (5.46)$$

изменение нормальной скорости пламени будет находиться так:

$$\left(\frac{u}{u_0} \right)^2 = \frac{a}{a_0} \left(\frac{T_m}{T_{m0}} \right)^2 \frac{[1-\nu(1-c_m)]}{(1-\nu)^2} \exp(-\Delta Q_m). \quad (5.47)$$

Уменьшение температуры горения при введении инертного вещества в топливо составляет

$$T_{m0} - T_m = \Delta T = \frac{c_m \nu (1 - T'/T_{m0})}{1 - \nu(1 - c_m)}. \quad (5.48)$$

5.3.2. Устойчивость горения смеси

Введение инертной добавки внутрь топливной смеси [152] следует строго дозировать, так как при определенных условиях может произойти отмеченное выше вырождение тепловой волны. Часто в опытах наблюдается распад плоского фронта пламени на отдельные очаги горения. Эти эффекты часто связаны с внутренней неустойчивостью пламени, которая не позволяет ему сохраняться продолжительное время. К неустойчивости могут приводить процессы теплопроводности и диффузии и газодинамические возмущения в газовой фазе.

Анализ устойчивости тепловых волн методом малых возмущений [190] показал, что устойчивость пламени определяется двумя безразмерными параметрами: числом Льюиса $L = \frac{D}{a}$ и наибольшим значением температурного перепада в волне $Q_0 = \frac{E}{RT_m^2} (T_m - T_0)$. На рис. 5.5 приведена диаграмма, иллюстрирующая результаты анализа, из которой видно, что стационарное распространение волны в газах ($L = 1$) всегда устойчиво. Для конденсированных сред ($L \approx 0$) в области больших Q_0 (низких T_m) возникает неустойчивость.

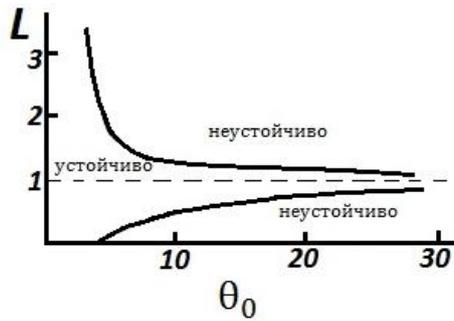


Рис. 5.5. Устойчивость тепловой волны

Метод малых возмущений не позволяет описать картину неустойчивого распространения волны. При $Q_0 > Q_{0кр}$ неустойчивость проявляется в виде автоколебаний мгновенной скорости распространения волны около стационарного значения. Вблизи границы устойчивости колебания носят гармонический характер, вдали – релаксационный (рис. 5.6).

Я. Б. Зельдович [61] доказал, что процессы в газе безынерционны по сравнению с процессами в конденсированной фазе. Следовательно, мгновенное значение максимальной температуры горения в газовой фазе T_m в каждый момент времени определяется тепловым состоянием ближайшего к поверхности раздела тонкого слоя конденсированной фазы, а распределение температуры в более глуболежащих слоях твердой фазы прямого влияния на процесс горения не оказывает. Значит, изменение по каким-либо причинам градиента температуры в конце зоны фазового перехода топлива должно существенно влиять на условия горения в газовой фазе, т. е. на скорость горения и на максимальную температуру горения.

При стационарном горении тепло, поступающее теплопроводностью из газовой фазы и выделяющееся при фазовом переходе, идет на повышение температуры смеси от начальной до температуры фазового перехода. В выбранной системе координат (см. рис. 5.3) смесь движется слева направо с постоянной массовой скоростью $\rho u = \rho_0 u_0 = Const$.

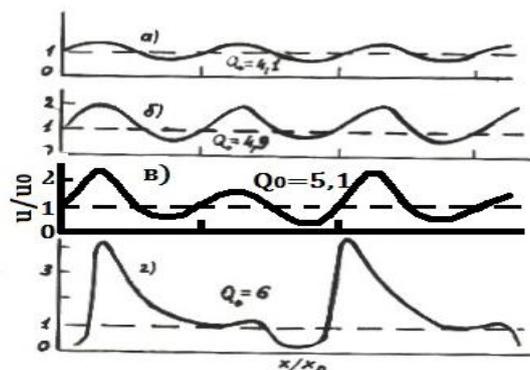


Рис. 5.6. Влияние параметра Q_0 на неустойчивость тепловой волны

Уравнение теплообмена для конденсированной фазы при стационарном горении запишется

$$\lambda_1 q_{grad} T_{scm}^0 + \rho u q_s (1 - \nu) - \rho_0 u_0 [c_s (1 - \nu) + c_q \nu] (T_{s0} - T_0) = 0.$$

Градиент температуры при стационарном горении

$$q_{grad} T_{scm}^0 = \frac{\rho_0 u_0}{\lambda_1} [c_s (1 - \nu) + c_q \nu] (T_{s0} - T_0) - \frac{\rho u}{\lambda_1} q_s (1 - \nu). \quad (5.49)$$

При возмущении градиента температуры уравнение теплобала-са для топлива в газовой фазе примет вид:

$$\rho_q u' Q (1 - \nu) + \rho_{fq} u' q_{fs} \nu - c_q \rho_q u' (1 - \nu) (T'_m - T_{f0}) - c_{fq} \rho_{fq} u' \nu (T'_m - T_f) - c_{fs} \rho_{fs} u' \nu (T_f - T_{f0}) - \lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_s} = 0.$$

Откуда «возмущенная» температура равна

$$T'_m = T_{f0} + \frac{Q(1 - \nu) + q_{fs} \nu}{c_q(1 - \nu) + c_{fq} \nu} - \frac{\nu(c_{fs} - c_{fq})(T_f - T_{f0})}{c_q(1 - \nu) + c_{fq} \nu} - \frac{c_s(1 - \nu)\rho_q u' + c_{fs} \nu}{c_q(1 - \nu) + c_{fq} \nu} (T_{f0} - T_f) - \frac{\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_s}}{\rho_q u' (c_q(1 - \nu) + c_{fq} \nu)}. \quad (5.50)$$

Вычитая (5.44) из (5.50), находим величину возмущения:

$$T'_m - T_m = (T_{f0} - T_f) \left[\frac{c_s(1 - \nu) + c_{fs} \nu}{c_q(1 - \nu) + c_{fq} \nu} \right] * \left[1 - \frac{\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_s} + q_s \rho_q u' (1 - \nu)}{\rho_q u' [c_s(1 - \nu) + c_{fs} \nu] (T_{f0} - T_f)} \right]. \quad (5.51)$$

В стационарном режиме горения соотношение между величинами такое, что стоящая в квадратных скобках разность равна нулю и, как и следовало ожидать, градиент температуры будет вычисляться по формуле (5.41).

Из (5.51) находим производную «возмущенной» температуры от скорости горения:

$$\left. \frac{dT_m}{du} \right|_{\frac{dT_s}{dx}} = \frac{\left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_s}}{(c_q(1 - \nu) + c_{fq} \nu) \rho} u^{-2}, \text{ при } \frac{dT_s}{dx} = Const. \quad (5.52)$$

Правую часть этого уравнения определяем из уравнения теплового баланса для конденсированной фазы топливной смеси при стационарном горении:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{T_s} + \rho u q_s (1 - \nu) - \rho_0 u_0 [c_s (1 - \nu) + c_{fs} \nu] (T_{f0} - T_0) = 0. \quad (5.53)$$

Критерий устойчивости [61] (5.38) с учетом (5.52 и 5.53) для топливной смеси принимает вид:

$$\frac{E_m (T_s - T_0)}{2RT_m^2} \left[\frac{c_s (1 - \nu) + c_{fs} \nu}{c_q (1 - \nu) + c_{fq} \nu} \right] \leq \left\{ 1 - \frac{q_s (1 - \nu)}{[c_s (1 - \nu) + c_{fs} \nu] (T_s - T_0)} \right\}^{-1}. \quad (5.54)$$

Перемножая критерии (5.39 и 5.54), получаем зависимость критерия устойчивости горения топливной смеси от массовой доли инертной добавки в безразмерном виде

$$T_m \geq k T_{m0} \left[\frac{1 - \nu (1 - \delta)}{1 - \nu (1 - c_m)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.55)$$

где $k = \frac{E_m (T_{m0} - T_0)}{2RT_{m0}^2} \frac{c_{so}}{c_{mo}} \left[1 - \frac{Q_{so}}{c_{so} (T_{so} - T_0)} \right]$; $\delta = \frac{c_k}{1 - \frac{Q_{so}}{c_{so} (T_{so} - T_0)}}$,

c_k – отношение теплоемкостей добавки и монотоплива в конденсированной фазе.

Графическое сопоставление выражений (5.45) (семейство кривых, выходящих из точки максимальной температуры T_{m0}) и (5.55) (семейство кривых, выходящих из полюса kT_{m0}) дано на рис. 5.7, откуда видно, что горение возможно только при температурах, расположенных выше точки пересечения соответствующей пары кривых. В зависимости от теплофизических характеристик добавки по рисунку можно оценить наибольшее уменьшение температуры горения и наибольшую массовую долю добавки, чтобы не произошел срыв горения.

Прежде всего, замечаем из (5.45), что максимальная температура T_m зависит не только от массовой доли инертной добавки ν , но и от параметра c_m – отношения теплоемкостей, который всегда положителен и конечен. Так как при любом значении параметра c_m данная кривая проходит через точки $T_m|_{\nu=0} = T_m$ и $T_m|_{\nu=1} = T' < T_m$, получаем семейство кривых (рис. 5.7), каждая из которых соответствует конкретному значению параметра $c_m = Const$ и которая проходит через выделенные точки. Из (5.45) видно, что при $c_m = 1$ $T_m = T_{m0} - \nu (T_{m0} - T')$ график превращается в прямую линию.

Так как $\left. \frac{\partial T_m}{\partial \nu} \right|_{c_m} = \frac{c_m(T' - T_{m0})}{[1 - \nu(1 - c_m)]^2} < 0$, выражение непрерывно в исследуемом интервале ν , то график зависимости (5.45) монотонно убывающий.

Из $\left. \frac{\partial T_m}{\partial \nu} \right|_{c_m, \nu=0} = c_m(T' - T_{m0})$ и $\left. \frac{\partial T_m}{\partial \nu} \right|_{c_m, \nu=1} = \frac{(T' - T_{m0})}{c_m}$ видно, что при $c_m > 1$ кривые при малых $\nu \rightarrow 0$ круче, чем при $c_m = 1$, то есть чем больше параметр c_m , тем ниже идет кривая $T_m(\nu)$, и, наоборот, при $c_m < 1$ кривая выше линии $(T_{m0}T')$. Однако всё семейство c_m — линий расположено в прямоугольнике $T_{m0} < T_m < T'$ и $0 < \nu < 1$, стрелочки в центре рис. 5.7 показывают увеличение параметра c_m .

Критерий устойчивости (5.55) кроме массовой доли добавки ν зависит дополнительно от двух параметров — δ и c_m . Для определения области изменения δ из (5.43) при $\nu = 0$ находим тепловой поток на поверхность топлива

$$q_s = c_q(T_{m0} - T_s) + c_s(T_s - T_0) - Q,$$

где все слагаемые положительные, значит, максимум q_s наблюдается при $Q = 0$. При этом вся реакция горения заканчивается в зоне фазового перехода топлива, тогда

$T_{m0} = T_s$ и $q_s|_{max} = c_s(T_s - T_0)$. Значит, при $q_s < q_s|_{max}$ введем параметр $\Delta = \frac{q_s}{c_s(T_s - T_0)} \leq 1$. Тогда $\delta = \frac{c_2}{1 - \Delta} > 0$.

Из (5.55) при $\delta = c_m$ получаем уравнение прямой $T_m = kT_{m0} = \text{Const}$.

Для выяснения характера кривых находим частную производную из (5.55) $\left. \frac{\partial T_m}{\partial \nu} \right|_{\delta} = \frac{0,5kT_{m0}(\delta - c_m)}{[1 - \nu(1 - \delta)]^{1/2}[1 - \nu(1 - c_m)]^{3/2}}$, которая непрерывна во всей области изменения ν .

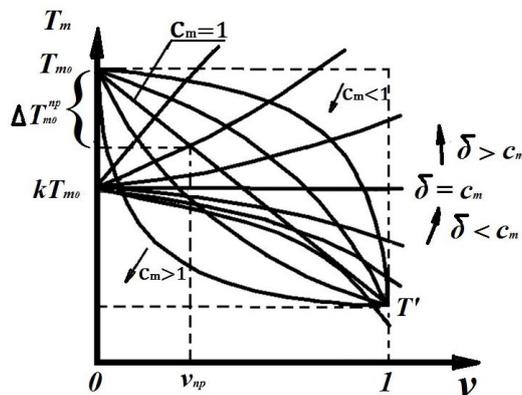


Рис. 5.7. Влияние инертной добавки на устойчивость тепловой волны

Критерий (5.55) дает значения:

$$T_m|_{v=0} = kT_{m0} \leq T_{m0} \quad (5.56)$$

$$T_m|_{v=1} \geq kT_{m0}(\delta/c_m)^{1/2}.$$

Получаем при каждом значении параметра c_m семейство линий, выходящих из общего полюса – точки $(kT_{m0}, 0)$, каждая линия соответствует постоянному параметру δ . Из (5.55) следует, что чем больше δ , тем круче график, то есть при $\delta > c_m$ графики расположены выше линии $\delta = c_m$ и монотонно возрастают. Наоборот, при $\delta < c_m$ – монотонно убывающие и ниже графика при $\delta = c_m$. На рис. 5.7 стрелочками справа показано увеличение δ .

Горение будет устойчиво при значениях параметров, попадающих в область графиков, расположенных выше линии $\delta = \text{Const}$. На рис. 5.7 область при $v < v_{np}$ и $\Delta T_{m0} < \Delta T_{m0}^{np}$.

Совместному решению уравнений (5.45 и 5.55) соответствует точка пересечения графиков $\delta = \text{Const}$ и $c_m = \text{Const}$, то есть равенство $T_m|_{\delta} = T_m|_{c_m}$, из которого получаем:

$$k^2[1 - v(1 - \delta)][1 - v(1 - c_m)] = [1 - v(1 - c_m T'/T_{m0})]^2.$$

Последнее равенство и рис. 5.7 показывают, что для некоторых смесей возможны два способа устойчивого горения (две точки пересечения графиков), когда $\delta < c_m$ и, в свою очередь, $c_m > 1$. Физический смысл имеет, по-видимому, меньшее значение добавки v_1 , так как при более высоком $v > v_1$ для данной смеси стационарное горение не наблюдается. Однако графики показывают, что горение должно быть устойчивым и при более высоком $v > v_2$. Это, очевидно, будет в том случае, если при переходе добавки из конденсированной фазы в газовую путем пиролиза или терморазложения выделяется тепло, когда при $v < v_1$ идет «обычное» горение топливной смеси. При $v_1 < v < v_2$ горение не наблюдается, так как отвод тепла от топлива к добавке становится настолько велик, что градиент температуры у поверхности топлива становится меньше стационарного значения (5.49), а приход тепла из зоны газификации добавки из-за её малости еще недостаточен, чтобы поддерживать градиент на данном уровне. Наконец, при $v > v_2$ доля добавки в смеси велика, теплоприход от нее превышает теплоотвод к ней для нагревания добавки до максимальной температуры горения, – горение смеси возобновляется.

При эндотермическом испарении этого явления не должно наблюдаться, то есть $\left. \frac{dT_m}{dv} \right|_{\delta} > \left. \frac{dT_m}{dv} \right|_{c_m}$ во всем исследуемом интервале v при всех значениях параметров δ и c_m .

В заключение отметим, что рассмотренный выше анализ имеет более общий характер, чем только для инертной добавки. В случае взаимодействия добавки и топлива между собой, а также с продуктами их фазового перехода, очевидно, параметры q_s и q_g надо трактовать как суммарные тепловые эффекты всех взаимодействий соответственно в конденсированной и газовой областях топлива, а весь приведенный анализ остается справедливым.

Анализ справедлив также и для смеси двух топлив. В этом случае T' – это температура горения чистой «добавки». В зависимости от теплофизических характеристик компонентов топливной смеси получаем температуру горения, любую в интервале (T_{m0}, T') , но при некотором соотношении данных компонентов смесь может не гореть.

5.4. Влияние тепловых потерь на скорость горения

По мере разбавления смеси или из-за теплотерь понижаются максимальная температура горения и скорость распространения [153]. Уменьшение скорости волны, в свою очередь, приводит к увеличению времени пребывания в волне, что увеличивает теплотери. Таким образом, имеет место положительная обратная связь, только благодаря этой связи возникают пределы распространения волны. При определенном уровне теплотерь волна распространяться не может и затухнет [61]. На пределе существования режима равномерного распространения пламени максимальная температура волны и скорость горения отличаются от адиабатических значений (для реакции первого порядка) на вполне определенные величины:

$$T_{кр} = T_{та} - \frac{RT_m^2}{E}; \quad \frac{u_{кр}}{u_a} = \frac{1}{\sqrt{e}} = 0,606. \quad (5.57)$$

При температурах $T < T_{кр}$ и со скоростями $u < u_{кр}$ распространение пламени невозможно – волна затухает.

Тепловые потери, влияющие на максимальную температуру горения [61, 120], в основном сводятся к потерям тепла в зонах прогрева смеси и потерям тепла теплопроводностью из зоны горения за максимальной температурой горения остывающим продуктам горе-

ния. Оба механизма одинаково приводят к относительным тепловым потерям, обратно пропорциональным квадрату скорости распространения, и оказывают одинаковое влияние на максимальную температуру. Причем учет теплопотерь эквивалентен увеличению эффективной теплоемкости вещества [101].

Сейчас уравнение теплового баланса (5.43) с учетом всех потерь примет вид:

$$(Q + q_s)(1 - \nu) + q_{fs}\nu = [c_s(T_s - T_0) + c_q(T'_m - T_s)](1 - \nu) + [c_{fs}(T_{fs} - T_0) + c_{fq}(T'_m - T_{fs})]\nu + c_{np}(T'_m - T_\infty),$$

где c_{np} – теплоемкость продуктов сгорания, T_∞ – их температура вдали от пламени. С учетом уравнений (5.40, 5.42 и 5.44) находим уменьшение максимальной температуры горения смеси из-за потерь тепла

$$\Delta T_m^{nom} = T_m - T'_m = \frac{c_{np}(T_m - T_\infty)}{c'_q[1 - \nu(1 - c_m) + c_{np}/c_q]}, \quad (5.58)$$

где $c'_q = c_q \left(1 + \frac{\alpha}{c_q \rho^2 u^2}\right)$ – теплоемкость системы, учитывающая потери тепла в зоне прогрева через стенки сосуда. Итог – оба механизма теплопотерь увеличивают теплоемкость смеси.

Тепловой поток остывающим продуктам реакции на горячем конце зоны реакции определяется выражением $q_2 = c_{np}\rho u(T_m - T_\infty)$, тогда скорость горения смеси (5.25) будет определяться зависимостью

$$u^2 = \frac{a'(T_k - T_n)\Phi_{mn}}{\Delta \varepsilon_n \left[\frac{Q_n \Delta \varepsilon_n}{2c'} + \frac{c_{np}(T_m - T_\infty)}{c'} \right]} = \frac{2c' a' \Delta T_{mn} \Phi_{mn}}{Q_n \varepsilon_n^2 \left[1 - \frac{2c_{np}(T_m - T_\infty)}{Q_n \Delta \varepsilon_n} \right]}. \quad (5.59)$$

Введем новый параметр, характеризующий передачу тепла остывающим продуктам реакции:

$$f = \frac{c_{np} u^2 (T_m - T_\infty)}{c a \Phi_m \Delta T_{mp}} \left(1 + \frac{\alpha}{c \rho^2 u^2}\right).$$

Вследствие отмеченной выше обратной связи получаем две зависимости скорости горения с уменьшением температуры смеси из-за теплопотерь из зависимостей (5.58) и (5.57):

$$\left(\frac{u}{u_0}\right)^2 = (1 + f) \exp(-\Delta Q) \quad (5.60)$$

$$2 \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^2 + \alpha_0 \right] \Delta Q = \beta [2\alpha_0 + f \exp(-\Delta Q)], \quad (5.61)$$

где $\Delta Q = \frac{E_m(T_{m0} - T_m)}{RT_{m0}^2}$, $\beta = \frac{Q_m E_m (1 - \nu)}{cRT_{m0}^2}$, $\alpha_0 = \frac{\alpha}{c\rho^2 u^2}$.

Из (5.61) видно, что $\Delta T_m = T_{m0} - T_m$ или (ΔQ) обратно пропорционально u^2 , но в отличие от [101] коэффициент пропорциональности не является величиной постоянной, а изменяется с изменением температуры.

Графическое разрешение уравнений (5.60) (кривая 1) и (5.61) дано на рис. 5.8. При малых теплопотерях имеем две точки пересечения кривых 1 и 2, то есть два решения. При больших потерях пересечений нет (кривая 4) – распространение пламени невозможно. При касании кривых 1 и 3 имеем предельный случай распространения пламени. Продифференцируем уравнения (5.60) и (5.61):

$$\begin{aligned} 2 \left(\frac{u}{u_0} \right) \frac{d \left(\frac{u}{u_0} \right)}{d \Delta Q} &= - (1 + f) \exp(-\Delta Q) = - \left(\frac{u}{u_0} \right)^2 \\ 4 \left(\frac{u}{u_0} \right) \frac{d \left(\frac{u}{u_0} \right)}{d \Delta Q} \Delta Q + 2 \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^2 + \alpha_0 \right] &= - \beta f \exp(-\Delta Q), \text{ или} \\ - 2 \left(\frac{u}{u_0} \right)^2 + 2 \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^2 + \alpha_0 \right] &= - \beta f \exp(-\Delta Q) = - 2\beta \alpha_0 - \\ & 2 \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^2 + \alpha_0 \right] \Delta Q. \end{aligned}$$

Откуда получаем наибольшее возможное понижение температуры:

$$\Delta Q_m = \beta - \frac{\left(\frac{u_{кр}}{u_0} \right)^2 + \alpha_0}{\alpha_0}. \quad (5.62)$$

Данная линейная зависимость представлена на рис. 5.8 линией 5, которая проходит через критическую точку.

Практически для данных условий распространения пламени (параметры α_0, f, β) легко построить зависимости (5.60) – кривая 1, рис. 5.8, и (5.62) – кривая 5. Из точки пересечения кривых определяются критические условия.

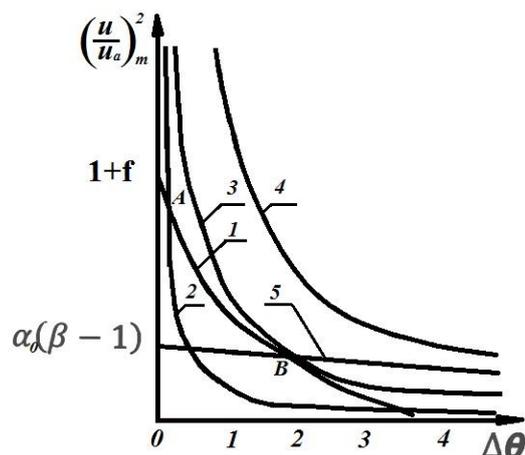


Рис. 5.8. Влияние теплопотерь на скорость горения

Анализ, проведенный в работе [120], убеждает, что при горении некоторых смесей потери тепла за счет каждого из рассмотренных выше механизмов теплопереноса сравниваются при диаметрах сосуда, равных примерно 5 мм. В итоге теплопроводность сводит тепловые потери к потерям в окружающую среду через стенки сосуда, которые можно сделать сколь угодно малыми при увеличении размеров сосуда. В широких сосудах или при рассмотрении в нашем случае плоского фронта пламени по полубесконечному пространству существенным становится тепловое излучение газообразных продуктов горения, которое не зависит от размеров сосуда, а определяется концентрацией веществ, способных к излучению. Учет излучения приводит к представлению о концентрационных пределах распространения пламени.

В состав смесевое твердого ракетного топлива обычно входит полимерное горючесвязующее. При их горении, особенно в условиях недостатка кислорода, происходит обильное сажеобразование, получается коптящее пламя, из которого увеличивается лучистый тепловой поток из зоны пламени в окружающую среду. Это приводит к срыву горения [65].

Из приведенных уравнений видно, что параметры горения зависят от численного значения максимальной температуры горения. Для адиабатического горения топливной смеси как монотоплива находим

$$T_{mo} = T_{so} + \frac{Q_{mo} + Q_{so}}{c_{mo}} - \frac{c_{so}}{c_{mo}} (T_{so} - T_o),$$

где параметры с индексом *s* даны для конденсированной фазы, *m* – для газовой фазы, *o* – для адиабатического горения монотоплива без добавок.

В заключение для сравнения полученных в данном разделе результатов в табл. 5.2 приведены скорости распространения пламени, взятые из литературных источников.

Таблица 5.2

Уравнения для нормальной скорости распространения пламени

Формула	Ис-точник	Примечание
$(\rho u)^2 = 2 \left(\frac{a}{D}\right)_m^z \frac{\lambda_m}{c} k_0 \rho_m^z (1 - \nu_0)^{z-1} \frac{\gamma(z+1)}{\theta_0} \exp\left[-\frac{E_m}{RT_m}\right]$	[88]	
$u_0^2 = 2k_0 acRT_m^2 (EmQ_m)^{-1} \exp\left[-\frac{E_m}{RT_m}\right]$ $u_1^2 = 0,5u_0^2$	[92]	$z = 0$ $z = 1$
$u^2 = \frac{ak_oRT_s^2 \exp[-E/RT_s]}{E[T_s - T_0 \pm Q/2C]}$	[252]	$Z = 0$ линейный пиролиз
$u^2 = \frac{RT_m^2}{EQ} \left[\int_0^1 \frac{(1-\varepsilon)d\varepsilon}{\varphi(\varepsilon)} \right]^{-1} \lambda k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT_m}\right]$	[243]	
$u_a^2 = \frac{ac}{Q(1-b)} \frac{RT_m^2}{E} k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT_m}\right]$	[228]	b – степень разбавления
$u^2 = 2n! \frac{a}{\tau_m} \theta_0^{1-n}$	[28]	n – порядок реакции τ_m – время изотерм. реакции при $T = T_m$ и концентрациях вещества при $T = T_0$
$u^2 = \frac{a\rho^2 A_{(z_m)}^u k_m (1-\nu_0)^{-1} RT_m^2}{\rho_s^2 \left[\frac{Q_m(1-\nu_0)}{2c} - \frac{q_m}{c\rho u} \right] E_m} \exp\left[-\frac{E_m}{RT_m}\right]$	уран. (5.33)	$Z_m = 0$

5.5. Учет процессов в конденсированной фазе

Реакции в конденсированной фазе играют существенную роль при горении твердых топлив [105]. В свою очередь, разложение конденсированной фазы объединяет такие процессы, как пиролиз и сублимация окислителя и связующего, терморазложение охладителя, окисление связующего продуктами распада окислителя и другие процессы. Вклад каждого процесса в общую картину горения, а иногда и

конкурентная борьба их между собой зависят от внешнего давления, темпа нагрева, гранулометрического состава наполнителей, природы использованных компонентов.

Влияние и конкуренция пиролиза и сублимации учитываем при написании уравнений энергии для конденсированной фазы. В этом разделе рассмотрим явление реакционной диффузии продуктов испарения окислителя внутрь конденсированного связующего и влияние охладителя на скорость горения топлива.

5.5.1. Реакционная диффузия паров окислителя

Объемное разбиение частицы окислителя секущими плоскостями показано на рис. 5.9, где секущие плоскости изображены пунктирными линиями. Сферические слои между плоскостями сечения заменяются цилиндрическими слоями. Около каждого слоя окислителя радиусом $a = a_i$ расположен круговой слой связующего внешним радиусом $b = b_i$, которые взаимодействуют между собой. Расчет локальных размеров окислителя a_i и связующего b_i рассмотрен в разделе 2.3.

Предполагается, что температура по объему кругового слоя связки постоянна. При выгорании топлива частица приближается к поверхности и температура увеличивается по михельсоновской зависимости. С ростом температуры окислитель испаряется, его пары будут диффундировать в слой связки и вступать в химическую реакцию с горючесвязующим (ГСВ).

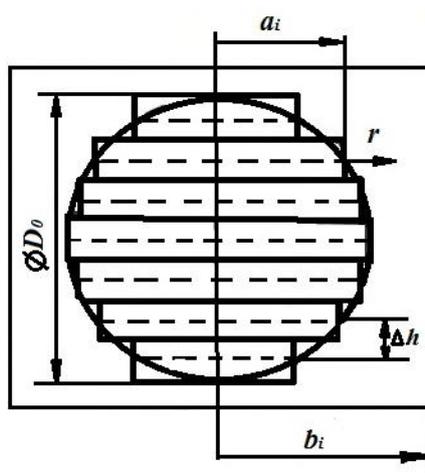


Рис. 5.9. Объемное разбиение частицы окислителя

В общем случае уравнение нестационарной диффузии для цилиндрической симметрии имеет вид:

$$\frac{\partial \rho_{ок}}{\partial \tau} = \mathcal{D}_s \frac{\partial^2 \rho_{ок}}{\partial r^2} + \frac{\mathcal{D}_s}{r} \frac{\partial \rho_{ок}}{\partial r} - k_s \rho_{ок},$$

где r – радиус точки в слое связующего, в которой концентрация паров окислителя равна $\rho_{ок}$ в момент времени τ ,

$$\rho_{ок} = \rho_0 * \exp\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right),$$

коэффициент диффузии

$$\mathcal{D}_s = \mathcal{D}_{s0} * \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),$$

коэффициенты скорости химической реакции

$$k_s = k_{s0} * \exp\left(-\frac{E_{rs}}{RT}\right),$$

$$\rho_0 = \rho_{c0} * \Gamma,$$

Γ – коэффициент Генри, который учитывает растворимость окислителя в связующем,

$\rho_{c0}, \mathcal{D}_{s0}, k_{s0}$ – предэкспоненты сублимации, диффузии, кинетики,

ΔH_c – теплота сублимации,

E_D, E_{rs} – энергии активации диффузии и химической реакции,

R – универсальная газовая постоянная.

Ограничимся рассмотрением составов СТТ, у которых скорость горения порядка мм/с, тогда процесс можно принять квазистационарным и уравнение диффузии упростится.

$$r \frac{d^2 \rho_{ок}}{dr^2} + \frac{d\rho_{ок}}{dr} - \frac{k_s}{\mathcal{D}_s} r \rho_{ок} = 0. \quad (5.63)$$

Граничные условия уравнения:

$$r = a: \rho_{ок} = \rho_0,$$

$$r = b: \frac{d\rho_{ок}}{dr} = 0.$$

Диффузия паров происходит не только от рассматриваемой частицы, но и от соседней взаимодействующей с ней по объему частицы. Значит, плотность паров окислителя состоит из суммы $\rho_{ок} = \rho_{ок1} + \rho_{ок2}$. Из-за симметрии расположения частиц окислителя примем

$$\rho_{ок}|_{r=a} = \rho_{ок}|_{r=2b-a}.$$

Будем искать решение диффузионного уравнения (5.63) в виде

$$\rho_{ок} = e^{vr} * \Phi(z), \text{ где } r = \lambda z + \mu.$$

Подстановка решения в дифференциальное уравнение с учетом, что $\exp(vz) \neq 0$, дает

$$\left(\frac{z}{\lambda} + \frac{\mu}{\lambda^2}\right) \frac{d^2\Phi(z)}{dr^2} + \left(2vz + 2\frac{\mu v}{\lambda} + \frac{1}{\lambda}\right) \frac{d\Phi(z)}{dr} + \left[v + (\lambda z + \mu) \left(v^2 - \frac{k_s}{D}\right)\right] \Phi(z) = 0.$$

Примем: $\mu = 0$, $2v\lambda = -1$, $v^2 = k_s/D_s$.

Тогда решаемое уравнение принимает вид:

$$z \frac{d^2\Phi}{dr^2} + (1 - z) \frac{d\Phi}{dr} - \frac{1}{2}\Phi = 0.$$

Решением уравнения такого вида является вырожденная гипергеометрическая функция [88]:

$$F(\alpha, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha z}{\gamma 1!} + \frac{\alpha(\alpha + 1) z^2}{\gamma(\gamma + 1) 2!} + \dots$$

В нашем случае $\alpha = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$ и $\Phi(z) = F\left(\frac{1}{2}, 1, z\right)$,

$$\text{т. е. } \Phi(z) = 1 + \frac{z}{2*(1!)^2} + \frac{1*3*z^2}{2^2*(2!)^2} + \frac{1*3*5*z^3}{2^3*(3!)^2} + \dots$$

Из использованных подстановок $z = \frac{r}{\lambda} = -2r \sqrt{\frac{k_s}{D_s}} = -2vr$

получаем вид решения:

$$\rho_{ок} = C e^{vr} * \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(vr)^n}{(n!)^2} (-1)^n \prod_{i=1}^n (2i - 1).$$

Постоянная интегрирования C находится из граничных условий. Получается окончательное решение дифференциального уравнения реакционной диффузии для квазистационарного случая:

$$\rho_{ок} = \rho_0 * \frac{F_r}{F_a} * \exp\left(vr - va - \frac{\Delta H_c}{RT}\right), \quad (5.64)$$

где

$$F_r = \sum_{n=0}^{\infty} (vr)^n * (n!)^{-2} \prod_{k=0}^n (1 - 2k) * \left[1 + \left(2 * \frac{b}{r} - 1 \right)^n \exp(2vb - 2vr) \right]$$

$$F_a = F_r|_{r=a}$$

Для нахождения подповерхностной степени разложения окислителя и связующего разобьем объем связующего $\Delta V_{св} = \Delta h * \pi(b^2 - a^2)$ на N равных объемом $\Delta V_i = \frac{\Delta V_{св}}{N} = const.$

Координату x_i элементарного объема найдем так:

$$\pi * a^2 * \Delta h + \frac{\Delta V_i}{2} + \Delta V_i(i - 1) = \pi x_i^2 * \Delta h,$$

т. е. $x_i = a \sqrt{1 + \frac{(1-c)^2}{c^2} * \frac{(i-0.5)}{N}}$, где $c = \frac{a}{b}$, $i = 1 \div N$.

Высота прослойки связующего Δh связана со временем ее выгорания $\Delta \tau$ через линейную скорость горения связующего $\Delta h = \Delta \tau * u_{св}$.

Предположим, что в каждой точке связующего всегда бывает в избытке и он реагирует с поступающим окислителем в стехиометрическом соотношении:

$$\Delta m_{свi} = \nu_{см} * \Delta m_{окi}.$$

При этом предположении скорость химической реакции определяется концентрацией паров окислителя $\omega_i = k_S * \rho_{окi}$.

Количество прореагировавшего окислителя

$$\Delta m_{окi} = \omega_i * \Delta \tau * \Delta V_i \leq \rho_{окi} * \Delta V_i.$$

С одной стороны, степень разложения окислителя

$$\Delta \varepsilon_{окi} = \frac{\Delta m_{окi}}{\rho_{окi} * \Delta V_i} = \frac{\omega_i \Delta \tau}{\rho_{окi}} = k_S * \Delta \tau.$$

Следовательно, данное рассмотрение справедливо, если

$$k_S * \Delta \tau \leq 1. \quad (5.65)$$

С другой стороны, при нахождении степени разложения удобнее прореагировавшее вещество отнести ко всей массе этого вещества в слое, т. е.

$$\begin{cases} \Delta \varepsilon_{ок} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta m_{окi}}{\rho_{ок} \Delta V_{ок}} \leq 1, \text{ где } \Delta V_{ок} = \pi a^2 \Delta h \\ \Delta \varepsilon_{св} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta m_{свi}}{\rho_{св} \Delta V_{св}} = \frac{n_{см} \rho_{ок} c^2}{\rho_{св} (1-c^2)} * \Delta \varepsilon_{ок} \leq 1. \end{cases} \quad (5.66)$$

Сведем написанные выражения в одну зависимость, получаем степень разложения окислителя данного локального соотношения окислитель/связующее для определенной температуры:

$$\Delta\varepsilon_{\text{ок}} = (k_s * \Delta\tau) \frac{(1-c^2)}{N\rho_{\text{ок}}c^2} \rho_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right) * \sum_{i=1}^N \frac{F_{xi} \exp(vx_i)}{F_a \exp(va)}.$$

При изменении температуры связующего за время выгорания $\Delta\tau$ следует взять время, в течение которого температуру среды можно считать постоянной. Значит, михельсоновский профиль нужно разбить на шаги с неизменной температурой. Итоговая степень разложения состоит из суммы разложений на отдельных шагах:

$$\Delta\varepsilon_{\text{ок}} = \frac{(1-c^2)\rho_0}{N\rho_{\text{ок}}c^2} \sum_{j=0}^M (k_{sj} * \Delta\tau_j) \exp\left(-\frac{\Delta H_c}{RT_j}\right) * \sum_{i=1}^N \frac{F_{xij} \exp(v_j x_i)}{F_a \exp(v_j a)}, \quad (5.67)$$

где M – количество шагов по температуре.

5.5.2. Разложение сферической частицы охладителя

Для анализа влияния охладителя на скорость горения топлива рассмотрим процесс поглощения тепла из окружающей среды сферической частицей [154] (см. рис. 5.10). Предполагаем, что теплофизические характеристики частицы и её окружающей среды не зависят от температуры, среда и частица относительно друг друга неподвижны.

Распространение тепла внутри частицы описывается уравнениями нестационарной теплопроводности и химической кинетики:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{Q}{c} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}, \quad (5.68)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} = k(1 - \varepsilon)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.69)$$

со следующими начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} \tau = \tau_0: R = R_0, \varepsilon(r, 0) = 0, \\ r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \\ r = R: \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\alpha}{\lambda} (T_c - T_s), \end{aligned}$$

где:

T_s – температура поверхности частицы,
 a – температуропроводность,

Q – удельный тепловой эффект реакции разложения,
 k – предэкспонента, E – энергия активации,
 n – порядок реакции, c – удельная теплоемкость,
 R – текущий радиус частицы,
 α – коэффициент теплопередачи,
 λ – коэффициент теплопроводности.

Температура окружающей среды T_c изменяется со временем экспоненциально от начального значения T_0 до максимальной температуры поверхности топлива T_f :

$$T_c = T_0 + (T_f - T_0) \exp(-b\tau), \quad (5.70)$$

где $b = u_{ce}^2/a_m$ – параметр среды.

В начальный момент времени τ_0 предполагается, что температура равномерно распределена по объему и равна $T_n = T_c(\tau_0)$. В ходе расчета определяется распределение температуры в частице, и по уравнению (5.69) находится глубина разложения частицы в каждой точке. Затем для определения количества тепла, поглощенного частицей [92], находится среднее значение глубины разложения частицы и средняя температура частицы:

$$\overline{\Delta\varepsilon}(\tau) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \varepsilon(r, \tau) dr; \quad \bar{T}(\tau) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 T(r, \tau) dr.$$

Суммарное тепло, поглощенное частицей за один шаг по времени, состоит из двух частей; тепло, идущее на нагревание частицы, и тепло, поглощенное в ходе эндотермической реакции,

$$\Delta W = c\rho V[\bar{T}(\tau + \Delta\tau) - \bar{T}(\tau)] - \rho V \overline{\Delta\varepsilon} Q.$$

Найти точное аналитическое решение дифференциальных уравнений (5.68÷5.69) невозможно из-за наличия существенно нелинейного члена в этих уравнениях, учитывающего плотность тепловых источников (стоков). Решение задачи произведено численным методом через симметричные центральные разности [171].

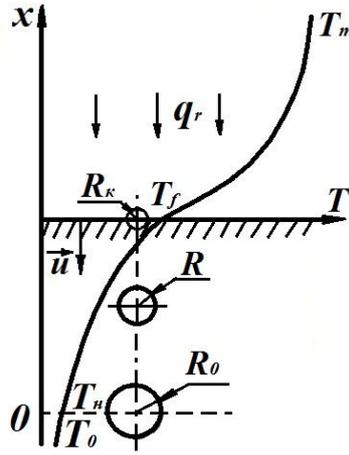


Рис. 5.10. Разложение частицы окислителя в конденсированной фазе

5.5.3. Метод конечных разностей

По конечно-разностному методу область изменения координаты разбивается на сетку с N шагами. Возможны два варианта разбиения: с равномерной и неравномерной сеткой. При равномерной сетке шаг разбиения равен $h = R/N$. С неравномерной сеткой шаг разбиения выбирается так, чтобы на каждом шаге объем шара изменялся на одну и ту же величину $\Delta V = \frac{4}{3}\pi R^3/N$. Тогда шаг разбиения $h_i = r_i - r_{i+1}$, где $r_i = R \sqrt[3]{\frac{N+1-i}{N}}$. Всего получается $N + 1$ узел. Узел с номером 1 находится на поверхности частицы.

Дифференциалы в уравнении теплопроводности (5.68) заменяем комбинациями разностей физических величин:

$$\frac{\partial T_i}{\partial \tau} = \frac{T_i^{k+1} - T_i^k}{\Delta \tau}; \quad \frac{\partial T_i}{\partial r} = \frac{T_{i-1} - T_i}{h_{i-1}} = \frac{T_i - T_{i+1}}{h_i} = \frac{T_{i-1} - T_{i+1}}{h_{i-1} + h_i} = \frac{T_{i-1} - T_{i+1}}{2h}$$

$$\frac{\partial^2 T_i}{\partial r^2} = \frac{2}{h_{i-1} + h_i} \left[\frac{T_{i-1} - T_i}{h_{i-1}} - \frac{T_i - T_{i+1}}{h_i} \right] = \frac{1}{h^2} (T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1});$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon_i^{k+1} - \varepsilon_i^k}{\Delta \tau}.$$

Получается следующая разностная схема, определенная на 6-точечном шаблоне (см. рис. 5.11):

$$T_i^{k+1} = T_i^k + A_i \left(\frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{r_i} \right) T_{i-1}^{(\sigma)} - A_i \left(\frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{h_i} \right) T_i^{(\sigma)} +$$

$$A_i \left(\frac{1}{h_i} - \frac{1}{r_i} \right) T_{i+1}^{(\sigma)} + B_i \exp(Y_i^{(k)}), \quad (5.71)$$

где $T_j^{(\sigma)} = \sigma T_j^{(k+1)} + (1 - \sigma)T_j^{(k)}$, $j = i - 1, i, i + 1$
 $A_i = \frac{2a\Delta\tau}{h_i + h_{i-1}}$, $B_i = \frac{Qk\Delta\tau}{c} (1 - \varepsilon_i^k)^n$, $Y_i^{(k)} = -\frac{E}{RT_i^{(k)}}$.

σ – относительный вес полностью неявной схемы в общей разностной схеме. Нижние индексы относятся к номеру узла, верхние – к моменту времени.

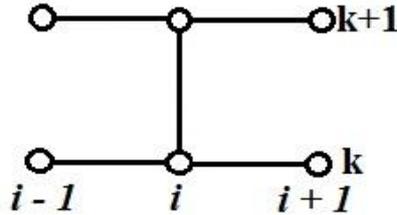


Рис. 5.11. Схема 6-точечного шаблона

При выводе уравнения (5.71) принимается следующее упрощение: в начале каждого момента времени глубина разложения принимается равной нулю, а радиус частицы зависит от глубины разложения и уменьшается по закону:

$$R^{k+1} = R^k \left(1 + \overline{\Delta\varepsilon}^{(k+1)}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

При этом предположении разностная схема уравнения кинетики приобретает наиболее простую форму:

$$\varepsilon_i^{k+1} = k * \Delta\tau * \exp\left(Y_i^{(k)}\right). \quad (5.72)$$

Для центрального узла $i = N + 1$ в силу симметрии температурного распределения будет отсутствовать градиент температуры, т. е. $T_{i-1} = T_{i+1} = T_N$ и $h_i = h_{i-1} = h_N$. В результате получается простая разностная схема:

$$T_{N+1}^{k+1} = T_{N+1}^k + \frac{2a\Delta\tau}{h_N^2} \left(T_N^{(\sigma)} - T_{N+1}^{(\sigma)}\right) + B_{N+1} \exp\left(Y_{N+1}^{(k)}\right). \quad (5.73)$$

Методом баланса находится разностная схема для граничного узла ($i = 1$) с учетом граничных условий:

$$T_1^{k+1} = T_1^k + A_1 T_c^{(\sigma)} - (A_1 + A_2) T_1^{(\sigma)} + A_2 T_2^{(\sigma)} + B_1 \exp\left(Y_1^{(k)}\right), \quad (5.74)$$

где $A_1 = \frac{6\alpha N\Delta\tau}{c\rho R}$, $A_2 = \frac{6\lambda N\Delta\tau}{c\rho R h_1} \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^2$, $B_1 = \frac{Qk\Delta\tau}{c}$.

Температура среды T_c находится по уравнению (5.70).

$$\varepsilon_1^{(k+1)} = 0.5k * \Delta\tau * \exp(Y_1^{(k)}). \quad (5.75)$$

Значения температур и глубин реакции в узлах равномерной сетки можно найти по этим же разностным схемам, учитывая, что $h_i = h = Const$ и $r_i = h(N + 1 - i)$. Из-за увеличения относительного объема в поверхностном шаровом слое между R и $R - h_i$ увеличение температур в первом слое будет меньше и параметры разностной схемы (5.74) примут значения

$$A_1 = \frac{2\alpha N \Delta\tau}{c\rho R}, A_2 = \frac{2\lambda N \Delta\tau}{c\rho R h}.$$

5.5.4. Анализ разностных схем

Замена дифференциальных операторов (5.68) (5.69) разностными операторами вносит в определение величин в узлах сетки некоторую погрешность. Оценка величины погрешности методом, описанным в работе [171], дает выражение для погрешности аппроксимации:

$$\begin{aligned} \psi_i &= O(\Delta\tau + h_i^2) \quad \text{при } \sigma \neq 0.5 \\ \psi_i &= O((\Delta\tau)^2 + h_i^2) \quad \text{при } \sigma = 0.5. \end{aligned} \quad (5.76)$$

Значит разностные схемы (5.71–5.75) наивысшего порядка аппроксимации по времени получаются при $\sigma = 0.5$ и запишутся так:

$$i = 1: - [1 + A(1,1)]T_1^{(k+1)} + A(1,2)T_2^{k+2} = -F(1), \quad (5.77)$$

$$\varepsilon_1^{k+1} = 0.5k * \Delta\tau * \exp(Y_1^{(k)}) \quad (5.78)$$

$i = 2, \dots, N:$

$$A(i, i - 1)T_{i-1}^{(k+1)} - [1 + A(i, i)]T_i^{(k+1)} + A(i, i + 1)T_{i+1}^{(k+1)} = -F(i) \quad (5.79)$$

$i = N + 1:$

$$\begin{aligned} Fo(N + 1)T_N^{(k+1)} - [1 + Fo(N + 1)]T_{N+1}^{(k+1)} \\ - F(N + 1) \end{aligned} \quad (5.80)$$

$$i = 2, \dots, N + 1: \varepsilon_i^{(k+1)} = k * \Delta\tau * \exp(Y_i^{(k)}), \quad (5.81)$$

где

$$\begin{aligned}
 F(1) &= [1 - A(1,1)]T_1^{(k)} + A(1,2)T_2^{(k)} + \\
 &\quad + [A(1,1) - A(1,2)] \left(T_c^{(k+1)} + T_c^{(k)} \right) + B_1 \exp(Y_i^{(k)}) \\
 F(i) &= A(i, i - 1)T_{i-1}^{(k)} + [1 - A(i, i)]T_{i+1}^{(k)} + B_1 \exp(Y_i^{(k)}) \\
 F(N + 1) &= Fo(N + 1)T_N^{(k)} + [1 - Fo(N + 1)]T_{N+1}^{(k)} \\
 &\quad + B_1 \exp(Y_{N+1}^{(k)}) \\
 B_1 &= \frac{QK\Delta\tau}{C}; \quad A(1,2) = 3Fo(1) * \frac{R}{h_1} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 \\
 A(1,1) &= A(1,2) + 3Fo(1)B_1; \quad A(i, i - 1) = Fo(i)h_i \left(\frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{r_1} \right); \\
 A(i, i) &= Fo(i) \left(\frac{h_i}{h_{i-1}} + 1 \right); \quad A(i, i + 1) = A(i, i) - A(i, i - 1) \\
 Fo(1) &= a * \Delta\tau NR^2, \quad Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}; \quad Fo(N + 1) = a * \Delta\tau / h_N^2 \\
 Fo(i) &= a * \frac{\Delta r}{h_i(h_i + h_{i+1})}.
 \end{aligned}$$

Fo – число Фурье – характеризует соотношение между скоростью изменения температуры в окружающей среде и скоростью перестройки поля температуры внутри частицы;

Bi – число Био – критерий подобия, характеризующий теплообмен между частицей и средой.

Исследование разностных схем (5.77 ÷ 5.81) на устойчивость приводит к выводу, что применяемые схемы устойчивы при условиях

$$A(i, i) \leq 1, \text{ или } Fo(i) \leq \frac{h_{i-1}}{h_i + h_{i-1}}, \text{ где } I = 2, \dots, N.$$

$$Fo(N + 1) \leq 1; \quad B_1 + \frac{R}{h_1} \left(1 - \frac{h_1}{R} \right)^2 \leq \frac{1}{3 * Fo(1)}.$$

Эти неравенства накладывают ограничения на величину шагов по времени

$$\Delta\tau \leq \frac{h_1 h_2}{a}, \quad (5.82)$$

или

$$\Delta\tau \leq \frac{R^2}{aN \left(B_1 + \frac{r_2^2}{h_1 R} \right)} = \Delta\tau_{кр}. \quad (5.83)$$

В случае произвольного веса σ разностная схема будет устойчива при $\Delta\tau \leq \frac{h_1 h_2}{2a(1-\sigma)}$ или $\sigma \geq 1 - \frac{h_1 h_2}{2a\Delta\tau} = \sigma_0$.

Значит, при решении по схеме повышенной аппроксимации величину шага можно брать в два раза больше, чем по явной схеме. Полностью неявная схема ($\sigma = 1$) безусловно устойчива [71]. Явная и все неявные схемы при $\sigma < \sigma_0$ условно устойчивы.

С другой стороны, в работе [12] разностная схема уравнения теплопроводности исследуется методом операторных неравенств и доказывается, что разностная схема устойчива при условии $\sigma \geq \frac{1}{2} - \frac{h_1^2}{4a*\Delta\tau}$. Согласно этому условию схема $\sigma = 0.5$ безусловно устойчива.

Расчет показывает, что условие (5.83) более жесткое, чем (5.82). По этим условиям можно определить начальный шаг по времени. Так как время $\Delta\tau_{кр}$ по условию (5.83) получается меньше, чем по (5.82), не более в 4,5 раза, то можно для простоты расчета принять

$$\Delta\tau_0 \leq \frac{h_1 h_2}{9a(1-\sigma)}. \quad (5.84)$$

Температуры, рассчитанные по явным схемам для момента времени $(\tau_k + \Delta\tau)$, просто выражаются через правые части разностных схем (5.71, 5.74, 5.79):

$$T_i^{(k+1)} = 2 * F(i) - T_i^{(k)} - B_1 \exp(Y_i^{(k)}).$$

Отсюда делается вывод, что по неявным схемам расчет температур в два раза усложняется, но с увеличением σ увеличивается устойчивость разностных схем. Это позволяет сделать число шагов по времени конечным, в то время как по явным схемам при уменьшении радиуса частицы число шагов бесконечно растет. Анализ устойчивости решения (5.84) и точности схемы (5.76) позволяет сделать следующий вывод: с увеличением σ увеличивается устойчивость разностных схем. Если $\Delta\tau \sim h_1^2$, то все разностные схемы (5.77÷5.81) имеют одинаковый порядок аппроксимации.

Число Био пропорционально радиусу частицы, поэтому при выгорании частицы оно уменьшается. Это вызывает сглаживание температуры частицы из-за уменьшения прихода тепла из окружающей среды, и при некотором критическом значении числа Био температура по сечению частицы будет практически постоянна. В этом случае из уравнения баланса тепла для частицы

$$\frac{4}{3} \pi c \rho R^3 \frac{\bar{T}^{(k+1)} - \bar{T}^{(k)}}{\Delta \tau} = 4 \pi \alpha R^2 \left(T_c^{(k)} - \bar{T}^{(k)} \right) + \frac{4}{3} \pi \rho k R^3 Q \exp(\bar{Y}^{(k)}).$$

Сохраняя $\sigma = 0.5$, получается схема для расчета средней температуры частицы в случае малых значений Био:

$$(1 + A) \bar{T}^{(k+1)} = (1 - A) \bar{T}^{(k)} + A \left(T_c^{(k+1)} + T_c^{(k)} \right) + B_1 \exp(\bar{Y}^{(k)}), \quad (5.85)$$

где $A = 1.5 * Bi * Fo$; $Fo = a * \frac{\Delta \tau}{R^2}$; $\bar{Y}^k = -\frac{E}{R * \bar{T}^{(k)}}$.

Эта схема устойчива при $A \leq 1$ или при

$$\Delta \tau \leq \frac{c \rho R}{1.5 \alpha} = \frac{R^2}{1.5 a * Bi}. \quad (5.86)$$

Из сравнения зависимостей (5.84 и 5.86) видно, что при переходе к схеме (5.85) шаг по времени можно значительно увеличить. Разностные схемы уравнений (5.77 ÷ 5.81) обладают вторым порядком аппроксимации по $\Delta \tau$ и имеют одинаковую погрешность во всех узлах сетки. Погрешность определения температуры пропорциональна h_i^2 , то есть температуры в ближних от поверхности узлах неравномерной сетки вычисляются с меньшей абсолютной ошибкой, чем в узлах, находящихся в центре частицы. Погрешность найденных температур в узлах равномерной сетки везде одинакова.

5.5.5. Расчет теплопоглощения частицей

Теплопоглощение частицей в течение каждого шага по времени рассчитывается по уравнению

$$\Delta W = c \rho V [\bar{T}(\tau + \Delta \tau) - \bar{T}(\tau)] - \rho V Q * \bar{\Delta \mathcal{E}},$$

где ρ – плотность, V – объем частицы.

Средние значения температуры и глубины разложения согласно [92] равны соответственно

$$\begin{cases} T(\tau) = \frac{1}{N} \left(\frac{T_1^{(k)} + T_{N+1}^{(k)}}{2} + \sum_{i=2}^N T_i^{(k)} \right) \\ \bar{\Delta \mathcal{E}}^{(k)} = \frac{1}{N} \left(\frac{\mathcal{E}_1^{(k)} + \mathcal{E}_{N+1}^{(k)}}{2} + \sum_{i=2}^N \mathcal{E}_i^{(k)} \right) \end{cases} \quad (5.87)$$

Здесь учтено, что при выбранном способе разбиения $\frac{\Delta V_i}{V} = Const$, а на первый и последний узлы приходится по половине разбиения.

Итоговая глубина разложения за время τ (или k шагов) определяется по закону $\bar{\mathcal{E}}^{(k)} = 1 - \left(\frac{R^{(k)}}{R_0}\right)^3$.

Количество тепла, поглощенное частицей за это время:

$$W^{(k)} = \sum_{i=1}^k \Delta W^{(i)} = W_1 + W_2 = c\rho V_0(\bar{T}^{(k)} - T_0) - \rho V_0 Q \bar{\mathcal{E}}^{(k)},$$

где W_1 – тепло, поглощенное частицей на ее нагревание;

W_2 – тепло, выделенное (поглощенное) при разложении.

Эти величины удобно выразить через максимальные значения:

$$W_{1m} = c\rho V_0(T_m - T_0), \quad W_{2m} = \rho V_0 Q.$$

Тогда окончательно получается выражение:

$$W^{(k)} = W_{1m} \frac{\bar{T}^{(k)} - T_0}{T_m - T_0} - W_{2m} \left[1 - \left(\frac{R^{(k)}}{R_0}\right)^3 \right]. \quad (5.88)$$

ГЛАВА 6. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССУ ГОРЕНИЯ

Наука – это попытка привести хаотическое многообразие нашего чувственного опыта в соответствие с некоторой единой системой мышления.

Альберт Эйнштейн

В науку термин «статистика» ввёл немецкий учёный Готфрид Ахенвалль в 1746 г., предложив заменить название курса «Государствоведение», преподававшегося в университетах германии, на «Статистика», положив тем самым начало развитию статистики как науки и учебной дисциплины [128].

Статистические методы анализа данных применяются практически во всех областях деятельности человека. При статистическом подходе рассматриваются макроскопические наблюдаемые явления как усредненные по огромному числу взаимодействующих частиц, происходящих на микроскопическом уровне. При таком подходе принципиально важна конкретная модель микровзаимодействий.

Прикладная статистика – это наука о том, как обрабатывать данные произвольной природы. Математической основой прикладной статистики и статистических методов анализа являются теория вероятностей и математическая статистика.

Статистический метод – метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий статистическими закономерностями и средними значениями физических величин, характеризующих всю совокупность частиц, например средние значения скоростей теплового движения молекул и их энергий [62, 90].

В данной главе рассмотрено применение статистического подхода к горению смесового твердого ракетного топлива монодисперсного состава с учетом локального анизотропного распределения связующего [204]. Приведена замкнутая система уравнений и алгоритм расчета скорости горения смесового твердого топлива.

6.1. Модель горения топлива монодисперсного состава

В работе рассматривается простейшее смесовое топливо монодисперсного состава. Предполагается, что смесовое твердое ракетное топливо состоит из частиц сферической формы одного размера. Эти

частицы окислителя расположены в непрерывной матрице связующего, которое одновременно выполняет роль горючего. Предполагается, что в расположении сферических зерен окислителя наблюдается ближний порядок. Выдвигаемое в настоящей работе локальное анизотропное распределение связующего (ЛАРС см. во 2-й главе) позволяет получить в плоскости горения «звездочку» горючего около сечения частицы окислителя. На рис. 6.1в приведено итоговое сечение топлива вдоль расчетной оси 1 согласно табл. 2.1.

За основу дальнейшего моделирования процесса горения лучше использовать модель малых ансамблей [232, 241] или модель Кинга [247].

В первом варианте все сечения элементарных ячеек будут расположены беспорядочно по поверхности горения. Поверхностная доля каждого локального соотношения окислитель/связующее будет тождественно равна вероятности появления этого соотношения. По второму варианту предполагается, что все локальные события встретятся при выгорании каждой частицы окислителя в течение времени, доля которого от полного времени выгорания частицы равна рассчитанной вероятности события. При объединении обоих вариантов чередования локальных соотношений у соседних частиц окислителя будут различны. Это вызовет различие мгновенных скоростей выгорания у соседних зерен окислителя и принадлежащих им связующего, что, в свою очередь, приводит к искривлению горячей поверхности топлива, которое наблюдается в экспериментах.

Рассматривается каждое локальное соотношение окислитель/связующее. При выгорании топлива частица приближается к поверхности горения, температура окислителя и ГСВ растет по михельсоновской зависимости.

По мере увеличения температуры окислителя происходит его частичная сублимация внутри конденсированной фазы топлива. Пары окислителя вследствие диффузии проникают внутрь связующего и там вступают в химическую реакцию с ГСВ. На рис. 6.1 условно показана локализация источников и стоков тепла при рассматриваемом процессе горения. В конденсированной фазе идет поглощение тепла в окислителе около границы со связующим из-за сублимации. Внутри ГСВ тепло выделяется вследствие реакционной диффузии. На границе раздела фаз идут конкурирующие между собой два процесса: экзотермическое разложение окислителя и связующего (или их пиролиз) и эндотермическое испарение компонентов. Параметрами, влияющими на

эти процессы, являются температуры поверхностей окислителя и связующего, скорости их выгорания и давление в газовой фазе топлива.

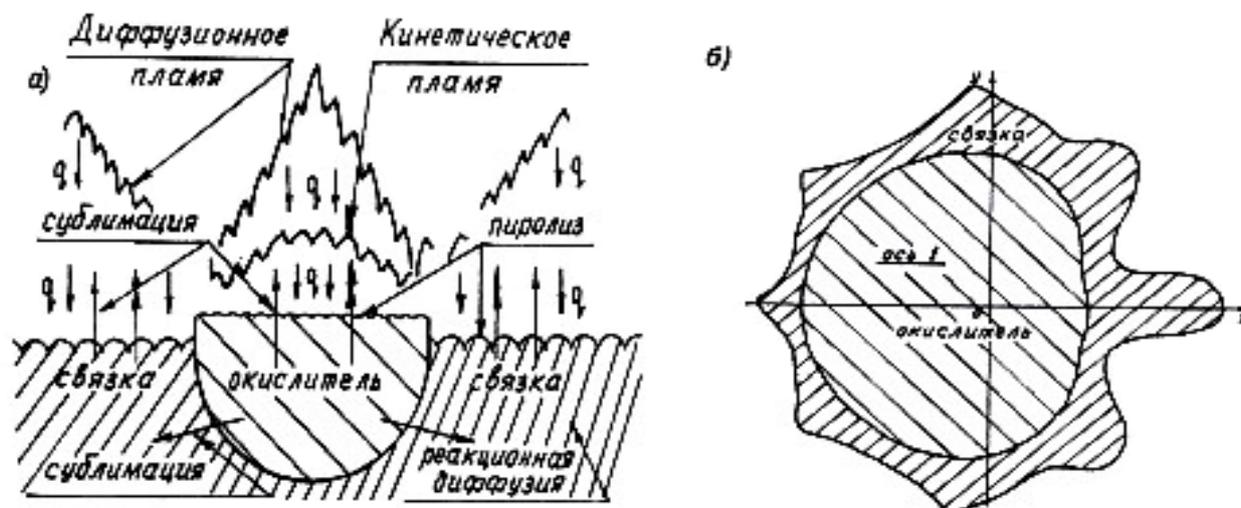


Рис. 6.1. Моделирование горения смешанной системы:
 а) тепло- и массообмен в волне горения;
 б) усредненное сечение твердого топлива

Следующими источниками тепла являются газофазные реакции. Рассматриваются два вида пламени: кинетическое пламя продуктов разложения окислителя и диффузионное пламя продуктов горения окислителя и продуктов газификации горючего. Последнее пламя в зависимости от избытка окислительных или горючих реагентов может располагаться либо над окислителем, либо над связующим.

На рис. 6.2 приведены теоретически возможные структуры пламен в газовой фазе, которые могут быть реализованы при моделировании горения в каждом локальном соотношении окислителя/горючесвязующего

Перхлорат аммония способен к самостоятельному горению, его кинетическое пламя 1 (см. рис. 6.2д,е) плоское. Расстояние отхода этого пламени от поверхности определяется теплофизическими свойствами газовой фазы, ее давлением и линейной скоростью горения окислителя (см. уравн. 6.10) [243, 252]. Скорость горения в этом случае определяется в рамках феноменологического подхода или как при рассмотрении гомогенных твердых топлив. Если горючесвязующее вещество способно гореть самостоятельно, то появляется кинетическое пламя 2 активного горючесвязующего АГСВ (см. рис. 6.2б,г), которое находится аналогично пламени окислителя.

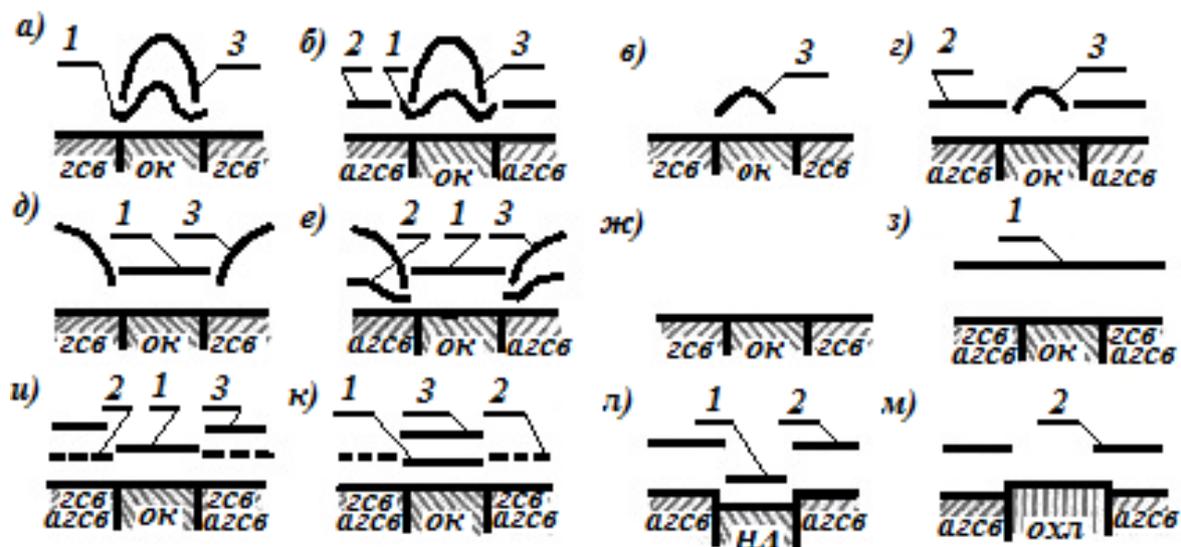


Рис. 6.2. Структура газовых пламён:

- 1 – кинетическое пламя окислителя;
- 2 – кинетическое пламя активного связующего;
- 3 – диффузионное пламя топлива

Когда диффузное пламя 3 располагается над кинетическим (рис. 6.2а,б,е), то вследствие поступления тепла теплопроводностью от пламени 3 в область кинетического пламени температура последнего возрастает, и оно приближается к поверхности [83]. Тем самым кинетическое пламя искривляется. Форма диффузного пламени определяется решением задачи Бурке – Шуманна для «коротких» пламён. Давление влияет на кинетику фазовых переходов ГСВ и окислителя, меняя условия конкуренции пиролиза и сублимации. Тем самым меняется количество поступления окислительных и горючих компонентов диффузионного пламени, то есть давление косвенно влияет на форму пламени 3.

При недостатке окислителя диффузионное пламя расположено над частицей, оно «прижимает» кинетическое пламя окислителя, которое при определенных условиях может вообще исчезнуть (рис. 6.2в,г) [114]. При дальнейшем увеличении горючего или при увеличении давления пламя 3 сильнее сжимается, и в пределе оно также исчезает. В случае рис. 6.2ж – неактивного связующего в газовой фазе – пламена отсутствуют. В противоположном случае (рис. 6.2з) при избытке окислителя его кинетическое пламя «вытесняет» диффузионное.

Газовые пламена передают теплопроводностью тепло конденсированной фазе. Как следствие этого увеличивается температура поверхности и скорость горения. Для упрощения расчета теплового по-

тока из газовой фазы в конденсированную произведена аппроксимация параболических диффузионных пламен плоской моделью, что представлено на рис. 6.2и и к.

Из-за большого различия локальных соотношений окислитель/связующее вокруг зерна окислителя диффузионное пламя в одних случаях располагается над окислителем, в других – над связующим (см. рис. 3.13). В итоге тепловой поток поступает из газовой фазы и на окислитель, и на горючесвязующее вещество.

Так как конденсированная фаза более инертна к изменению параметров, определяющих процесс горения [61], то для неё записывается уравнение теплового баланса с учетом тепловых потоков из газовой фазы. Уравнения применяются отдельно для окислителя и для связующего, из которых находятся температуры поверхности, а далее рассчитываются линейные скорости горения. Итоговая массовая скорость горения топлива находится статистическим методом из уравнения неразрывности массового потока.

Температуры газовых пламен определяются термодинамическим расчетом для стехиометрических равновесных составов.

На рис. 6.2л показана структура пламен, когда в состав СТРТ входят компоненты, сильно отличающиеся по линейным скоростям горения. Это, например, труднолетучая связка и быстрогорящий окислитель, или размеры зерна окислителя относительно крупны по сравнению с толщиной прогретого слоя связующего. В этом случае для расчета итоговой скорости горения используются уравнения эстафетной модели [9].

Если в рецептуру твердого топлива включен охладитель (см. рис. 6.2м), он рассматривается как инертная добавка [151]. Часть тепла топлива расходуется на нагревание и эндотермическое разложение охладителя. При неполном разложении его в конденсированной фазе уменьшается площадь горения. Все это вызывает уменьшение температуры поверхности топлива, а значит, и общей скорости горения.

Из всех рассмотренных выше теоретически возможных случаев структуры газовых пламен в настоящей работе рассматриваются составы с монодисперсным окислителем и связующим неактивного типа. Следовательно, для дальнейшего моделирования используются пламена на рис. 6.2а,д,з при «параболическом» диффузионном пламени или рис. 6.2и,к при аппроксимации пламен плоской моделью. Остальные пламена можно включить при минимальных дополнениях модели горения.

6.2. Расчет скорости горения монодисперсного топлива

В данном разделе приведена замкнутая система уравнений для расчета скорости горения для каждого локального соотношения окислитель/связующее, затем рассмотрены способы усреднения расчетных величин для монодисперсного топлива.

Так как конденсированная фаза инертна более газовой [61], скорость горения определяется скоростью химической реакции в поверхностном слое топлива. Газовая фаза рассматривается как дополнительный источник тепла, поступающего на поверхность топлива теплопроводностью. Принимается, что окислитель и связующее имеют разные температуры поверхности, которые определяются из уравнений теплового баланса, записанных отдельно для окислителя и ГСВ, без учета теплообмена между собой. Объединяющим эти два «независимых» уравнения факторами являются: структура газовых пламён, от которой зависит тепловой поток из газовой фазы на поверхность топлива; диффузия паров окислителя внутри конденсированной фазы (при учете подповерхностных реакций); нахождение из уравнения неразрывности массового потока общей массовой скорости горения. В свою очередь, каждый из указанных факторов влияет и зависит от параметров, рассчитываемых в разрабатываемой модели, и влияет на них. Всего рассчитывается 21 параметр. В табл. 6.1 приведены используемые при расчете величины.

Таблица 6.1

Параметры для расчета скорости горения

	Параметр	Обозначение	Размерность
Расчетные параметры программы			
1	Массовая скорость горения топлива	\dot{m}_T	кг/(м ² * с)
2	Линейная скорость горения окислителя	$u_{ок}$	м/с
3	Линейная скорость горения связующего	$u_{св}$	м/с
4	Температура поверхности окислителя	$T_{s.ок}$	К
5	Температура поверхности связующего	$T_{s.св}$	К
6	Плотность теплового потока на конденсированную фазу окислителя	$g_{ок}$	Дж/кг
7	Плотность теплового потока на связующее	$g_{св}$	Дж/кг
8	Коэффициент формы кинетического пламени окислителя	$k_{fn}^{(кин)}$	Дж/кг
9	Коэффициент формы диффузионного пламени	$k_{fn}^{(диф)}$	Дж/кг

Продолжение табл. 6.1

	Параметр	Обозначение	Размерность
10	Удельное тепловыделение в конденсированной фазе окислителя	$Q_{к.ок}$	Дж/кг
11	Удельное тепловыделение в конденсированной фазе связующего	$Q_{к.св}$	Дж/кг
12	Удельное тепловыделение в газовой фазе окислителя	$Q_{г.ок}$	Дж/кг
13	Удельное тепловыделение в газовой фазе связующего	$Q_{г.св}$	Дж/кг
14	Удельное тепловыделение во всем топливе	Q_{FD}	Дж/кг
15	Удельное тепловыделение в волне горения окислителя	Q_{AP}	Дж/кг
16	Максимальная температура диффузионного пламени	T_{FD}	К
17	Температура кинетического пламени окислителя	T_{AP}	К
18	Глубина сублимации окислителя	$\eta_{с.ок}$	
19	Глубина сублимации связующего	$\eta_{с.св}$	
20	Глубина разложения окислителя в подповерхностных реакциях	$\eta_{р.ок}$	
21	Глубина разложения связующего в подповерхностных реакциях	$\eta_{р.св}$	
Входные параметры программы			
Характеристики окислителя			
22	Удельное тепловыделение при горении окислителя как монотоплива	$Q_{АРО}$	Дж/кг
23	Удельное тепловыделение при пиролизе	$Q_{п.ок}$	Дж/кг
24	Удельное тепловыделение при сублимации	$Q_{с.ок}$	Дж/кг
25	Энергия активации для газофазных реакций	E_{AP}	Дж/моль
26	Энергия активации пиролиза	$E_{с.ок}$	Дж/моль
27	Теплота сублимации	$H_{с.ок}$	Дж/моль
28	Предэкспонент для газофазных реакций	$k_{о.ок}$	кг/(м ³ с * атм ^δ)
29	Предэкспонент скорости пиролиза	$k_{с.ок}$	с ⁻¹
30	Предэкспонент скорости подповерхностных реакций	$k_{о.с}$	с ⁻¹
31	Предэкспонент скорости сублимации	$B_{с.ок}$	кг/(м * с ²)
32	Максимальная температура монопламени	$T_{АРО}$	К
33	Порядок реакции при пиролизе	Z_{OK}	
34	Отношение молей, образующихся после разложения при пиролизе и сублимации	Z'_{OK}	
35	Коэффициент, учитывающий порядок реакции при пиролизе	$A_{(ZOK)}$	

Продолжение табл. 6.1

	Параметр	Обозначение	Размерность
36	Показатель давления в формуле отхода монопламени	δ	
37	Плотность конденсированной фазы	$\rho_{ок}$	кг/м ³
Характеристики связующего			
38	Удельное тепловыделение при пиролизе	$Q_{п.св}$	Дж/кг
39	Удельное тепловыделение при сублимации	$Q_{с.св}$	Дж/кг
40	Энергия активации процесса пиролиза	$E_{с.св}$	Дж/моль
41	Теплота сублимации	$H_{с.св}$	Дж/моль
42	Предэкспонент скорости пиролиза	$k_{с.св}$	с ⁻¹
43	Предэкспонент скорости сублимации	$B_{с.св}$	кг/(м * с ²)
44	Порядок реакции при пиролизе	$z_{св}$	
45	Отношение молей, образующихся после разложения, при пиролизе и сублимации	$z'_{св}$	
46	Коэффициент, учитывающий порядок реакции при пиролизе	$A_{(z_{св})}$	
47	Плотность конденсированной фазы	$\rho_{св}$	кг/м ³
48	Внешний радиус горючих компонентов при горении	b	м
Характеристики топлива			
49	Удельное тепловыделение в волне горения топлива стехиометрического состава	Q_{FDO}	Дж/кг
50	Максимальная температура горения диффузионного пламени при стехиометрии компонентов	T_{FDO}	К
51	Коэффициент теплопроводности газовой фазы	$\lambda_{г}$	Вт/(м*К)
52	Коэффициент температуропроводности конденсированной фазы	$\alpha_{т}$	м ² /с
53	Удельная теплоемкость: а) конденсированной, б) газовой фазы, с) при изобарном процессе	c_k c_2 c_p	Дж/(кг*К)
54	Плотность газовой фазы	$\rho_{г}$	кг/м ³
55	Стехиометрическое отношение горючее/окислитель	$n_{стех}$	
56	Отношение линейных размеров струй окислителя и связующего	c	
57	Коэффициент формы газовых пламен над окислителем	$k_{фп}^{(ок)}$	
58	Коэффициент формы газовых пламен над связующим	$k_{фп}^{(св)}$	

	Параметр	Обозначение	Размерность
59	Коэффициент диффузии в газовой фазе	D_2	$\text{м}^2/\text{с}$
60	Коэффициент диффузии в конденсированной фазе	D_{os}	с^{-1}
61	Начальная температура	T_0	К
62	Давление окружающей среды	P	Па
63	Универсальная газовая постоянная	R	Дж/(моль*К)

Исходя из вышесказанного, получается следующая замкнутая система уравнений для расчета скорости горения.

В рамках статистического подхода массовая скорость горения топлива находится из уравнения сохранения массы:

$$\dot{m}_T = \rho_{ок} u_{ок} c^2 + \rho_{св} u_{св} (1 - c^2). \quad (6.1)$$

Линейные скорости горения находятся выражениями (5.33) [153]:

$$u_{ок}^2 = \frac{c_p a_T A(z_{ок}) k_{s,ок} R T_{s,ок}^2}{E_{s,ок} (g_{ок} + Q_{к,ок}/2)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{s,ок}}{R T_{s,ок}}\right), \quad (6.2)$$

$$u_{св}^2 = \frac{c_p a_T A(z_{св}) k_{s,св} R T_{s,св}^2}{E_{s,св} (g_{св} + Q_{к,св}/2)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{s,св}}{R T_{s,св}}\right). \quad (6.3)$$

В записанных уравнениях, кроме теплофизических и кинетических параметров, которые считаются известными, неопределенными являются по три величины в каждом уравнении – это температуры поверхностей $T_{s,ок}$ и $T_{s,св}$, удельные тепловыделения в конденсированной фазе $Q_{к,ок}$ и $Q_{к,св}$, плотности тепловых потоков из газовой фазы для единицы массы реагентов $g_{ок}$ и $g_{св}$.

Эти величины связаны между собой уравнениями теплового баланса для конденсированной фазы, из которых находятся температуры поверхности окислителя и связующего:

$$T_{s,ок} = T_0 + (Q_{к,ок} + g_{ок})/c_k, \quad (6.4)$$

$$T_{s,св} = T_0 + (Q_{к,св} + g_{св})/c_k. \quad (6.5)$$

Удельные плотности тепловых потоков из газовой фазы в конденсированную при нахождении структуры диффузионного пламени с использованием решения задачи Бурке – Шуманна находятся по уравнениям (3.4, 3.13, 3.18).

Второй способ нахождения этих величин с использованием плоской аппроксимации диффузионных пламён (раздел 3.3) и коэффициента формы пламени заключается в расчете по простым зависимостям:

$$g_{ок} = Q_{г.ок} \cdot k_{ФП}^{(ок)}, \quad (6.6)$$

$$g_{св} = Q_{г.св} \cdot k_{ФП}^{(диф)}. \quad (6.7)$$

Коэффициенты формы пламени, которые показывают, какая доля тепла, выделяющаяся в газовой фазе, передается в конденсированную, в зависимости от расположения диффузионного пламени при рассматриваемом локальном соотношении определяются суммированием подобных коэффициентов для кинетического и диффузионного пламён:

$$k_{ФП}^{(кин)} = \exp\left(-\frac{\rho_{ок} u_{ок} c_p}{\lambda_2} b \eta_{кин}\right), \quad (6.8)$$

$$k_{ФП}^{(диф)} = \exp\left(-\frac{\dot{m}_T c_p}{\lambda_2} b \eta_{диф}\right), \quad (6.9)$$

где η – безразмерные высоты пламён.

Безразмерная высота кинетического пламени определяется выражением

$$\eta_{кин} = \frac{\rho_{ок} u_{ок} \exp(E_{AP}/RT_{AP})}{b k_{о.ок} p^\delta}. \quad (6.10)$$

Высота диффузионного пламени с учетом степени аппроксимации определяется: уравнениями (3.22; 3.23 или 3.24; 3.25), в частности, если пламя над окислителем ($\Phi > 1$):

$$\eta_{диф} = \nu^{-1.3562} \exp(6.0455 \cdot c - 3.3746 - 3.5174 \cdot \psi), \quad (6.11)$$

если пламя над связующим ($\Phi < 1$):

$$\eta_{диф} = c^{-1.3992} \psi^{-0.8795} \exp(4.1954 \cdot \Phi - 5.7239), \quad (6.12)$$

$$\text{где } \psi = \frac{\rho_g D_g}{\dot{m}_T b}, \quad \Phi = \frac{(\dot{g}/o)}{(\dot{g}/o)_{стех}} = \frac{m_{св}(1-c^2)(1-\eta_{p.св})}{m_{ок} c^2 n_{ст}(1-\eta_{p.ок})}, \quad \nu = \frac{\Phi c^2}{1-c^2} = \frac{m_{св}/m_{ок}}{n_{ст}} * \frac{(1-\eta_{p.св})}{(1-\eta_{p.ок})},$$

$$m_{св} = \rho_{св} u_{св}, \quad m_{ок} = \rho_{ок} u_{ок}, \quad n_{ст} = (\dot{g}/o)_{стех}.$$

При расчете по среднестатистическому сечению топлива наилучшую аппроксимацию имеют следующие уравнения:

пламя над окислителем ($\Phi > 1$):

$$\langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle = 2,4924 * c^{-0,2831} * \Phi^{-1,3256} * e^{-3,517*\psi}; \quad (6.13)$$

пламя над связующим ($\Phi < 1$):

$$\langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle = 7,8674 * 10^{-3} * \nu^{0,629} * \psi^{-0,8795} * e^{2,3064*c}. \quad (6.14)$$

В этом случае доля тепла Q_{FDO} , которая выделяется в диффузионном пламени и доходит теплопроводностью до поверхности окислителя, равна

$$q_{ок}^{диф} = Q_{FDO} k_{\nu} \exp \left(- \frac{\bar{m}_T C_p}{\lambda_T} \langle b \rangle \langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle \right); \quad (6.15)$$

доля тепла, которая доходит до связующего:

$$q_{св}^{диф} = Q_{FDO} (1 - k_{\nu}) \exp \left(- \frac{\bar{m}_T C_p}{\lambda_2} \langle b \rangle \langle \eta_{\text{диф}}^* \rangle \right), \quad (6.16)$$

$$\text{где } k_{\nu} = 0,2623 + 0,3183 \ln \nu, k_{\nu} \geq 0; \quad (6.17)$$

$\langle b \rangle$ – средний арифметический размер топлива в итоговом сечении.

6.3. Расчет удельных тепловых эффектов

Для расчета скорости горения нужно определить удельные тепловыделения в конденсированной и газовой фазах.

На поверхности раздела фаз идут два конкурирующих между собой процесса – термическое разложение, или пиролиз, и сублимация, или испарение. Сумма глубины разложения и глубины сублимации равна единице $\eta_{\text{пир}} + \eta_{\text{суб}} = 1$.

Масса окислителя, газифицирующего на поверхности, будет меньше общей массы окислителя $m_{ок}$ в топливе на количество паров $m_{р.ок}$, которые просублимировали внутри конденсированной фазы, продиффундировали внутри связующего и вступили в химическую реакцию:

$$m_{n.ок} + m_{с.ок} = m_{ок} - m_{р.ок}.$$

Из сравнения последних двух выражений определим глубину сублимации окислителя $\eta_{с.ок} = m_{с.ок} / (m_{ок} - m_{р.ок})$.

Общее тепловыделение в конденсированном слое окислителя находится следующим образом:

$$m_{ок} Q_{к.ок} = m_{n.ок} Q_{n.ок} + m_{с.ок} Q_{с.ок} + m_{р.ок} Q_{с.ок}$$

Значит, удельное тепловыделение в конденсированной фазе окислителя будет равно

$$Q_{к.ок} = [Q_{n.ок} - (Q_{n.ок} - Q_{с.ок}) \cdot \eta_{с.ок}] (1 - \eta_{р.ок}), \quad (6.18)$$

где глубина разложения окислителя в подповерхностных реакциях

$$\eta_{р.ок} = m_{р.ок} / m_{ок}$$

Количество связующего, которое подвергается газификации на поверхности топлива, будет больше массы связующего в топливе на количество окислителя, прореагирующего в конденсированной фазе:

$$m_{n.св} + m_{с.св} = m_{св} + m_{р.ок}$$

Обозначим отношение масс окислителя и связующего в топливе через M_{φ} :

$$M_{\varphi} = \frac{m_{ок}}{m_{св}} = \frac{\rho_{ок} c^2}{\rho_{св} (1 - c^2)}$$

В конденсированной фазе реагенты вступают в реакцию в стехиометрическом соотношении, т. е. $m_{р.св} = n_{стех} m_{р.ок}$.

Следовательно, глубина разложения связующего в подповерхностных реакциях будет равна

$$\eta_{р.св} = m_{р.св} / m_{св} = n_{стех} \eta_{р.ок} M_{\varphi}$$

Находим общее тепловыделение в конденсированном слое связующего, учитывая, что химическая реакция определяется скоростью диффузии паров окислителя:

$$m_{св} Q_{к.св} = m_{n.св} Q_{n.св} + m_{с.св} Q_{с.св} + Q_{rs} m_{р.ок}$$

Откуда определяется удельное тепловыделение в конденсированной фазе связующего:

$$Q_{к.св} = [Q_{n.св} - (Q_{n.св} - Q_{с.св}) \cdot \eta_{с.св}] (1 + \eta_{р.ок} M_{\varphi}) + Q_{rs} \eta_{р.ок}, \quad (6.19)$$

где Q_{rs} – удельный тепловой эффект подповерхностной реакции,

$\eta_{с.св} = m_{с.св} / (m_{св} + m_{р.ок})$ – глубина сублимации связующего.

При переходе к рассмотрению эффектов в газовой фазе замечаем, что общее тепловыделение в пламени не должно зависеть от количества и пути химического превращения внутри пламени. Так, в пламени окислителя как монотоплива общий удельный тепловой эффект $Q_{АРО}$. При пиролизе он будет складываться из двух слагаемых: $Q_{АРО} = Q_{п.ок} + Q_{г.ок}^{(кин)}$, где $Q_{г.ок}^{(кин)}$ – удельный тепловой эффект в кинетическом пламени окислителя.

Если окислитель полностью сублимирует, то $Q_{АРО} = Q_{с.ок} + Q_{газ}^{(ок)}$, где $Q_{газ}^{(ок)}$ – выделение тепла в газовой фазе окислителя при его сублимации. Предполагаем, что это выделение происходит в непосредственной близости с кинетическим пламенем. Из последних уравнений находим: $Q_{газ}^{(ок)} = Q_{г.ок}^{(кин)} + (Q_{п.ок} - Q_{с.ок})$, т. е. в газовой фазе выделяется дополнительное «невыделившееся» тепло в конденсированной фазе.

Значит, общий тепловой эффект газовой фазы окислителя состоит из двух слагаемых: $m_{ок} Q_{г.ок} = Q_{г.ок}^{(кин)} m_{п.ок} + Q_{газ}^{(ок)} m_{с.ок}$. Отсюда определяем удельное тепловыделение в газовой фазе окислителя:

$$Q_{г.ок} = \left[Q_{г.ок}^{(кин)} + (Q_{п.ок} - Q_{с.ок}) \cdot \eta_{с.ок} \right] (1 - \eta_{р.ок}). \quad (6.20)$$

Удельное тепловыделение в волне горения окислителя $Q_{АР} = Q_{к.ок} + Q_{г.ок}$ снизится из-за подповерхностных реакций:

$$Q_{АР} = Q_{АРО} - (Q_{АРО} - Q_{с.ок}) \eta_{р.ок}.$$

По аналогии с окислителем записываем общее тепловыделение в газовой фазе связующего:

$$m_{св} Q_{г.св} = (Q_{п.св} - Q_{с.св}) m_{с.св} + Q_{г.св}^{(уд)} \Delta m_{ок}^{(диф)},$$

где $Q_{г.св}^{(уд)}$ – тепловой эффект в диффузионном пламени, определенный на 1 кг окислителя, $m_{ок}^{(диф)}$ – общее количество окислительных паров, прореагировавших в диффузионном пламени.

Следовательно, считаем, что тепловыделение в газовых пламенах, как и в конденсированной фазе, определяется окислителем.

Из последнего уравнения находим удельное тепловыделение в газовой фазе топлива над кинетическим пламенем:

$$Q_{г.св} = Q_{г.св}^{(y\delta)} \cdot \frac{\Delta m_{ок}^{(диф)}}{m_{св}} + (Q_{н.св} - Q_{с.св}) \cdot \eta_{с.св} (1 + \eta_{р.ок} M_{\phi}), \quad (6.21)$$

где $\Delta m_{ок}^{(диф)}/m_{св}$ – параметр, который следует определить.

В газовую фазу выходит окислитель в количестве

$$\Delta m_{ок} = m_{ок} - m_{р.ок}$$

и связующего $\Delta m_{св} = m_{св} - n_{стех} m_{р.ок}$. Если в газовую фазу окислитель и связующее выходят в стехиометрическом соотношении или окислителя будет меньше, то он полностью прореагирует в диффузионном пламени и

$$\Delta m_{ок}^{(диф)} = m_{ок}, \text{ т. е. } \frac{\Delta m_{ок}^{(диф)}}{m_{св}} = \frac{m_{ок} - m_{р.ок}}{m_{св}} = M_{\phi} - \eta_{р.ок} M_{\phi}.$$

Если окислителя будет больше, чем нужно по стехиометрии, то он сгорит в пламени частично $\Delta m_{ок}^{(диф)} < m_{ок}$. Тогда $\Delta m_{св}^{(диф)} = m_{св}$, а $\Delta m_{ок}^{(диф)} = \Delta m_{св}^{(диф)} / n_{стех}$.

$$\text{Значит, } \frac{\Delta m_{ок}^{(диф)}}{m_{св}} = \frac{\Delta m_{св}^{(диф)}}{m_{св} n_{стех}} = \frac{m_{св} - n_{стех} m_{р.ок}}{m_{св} n_{стех}} = \frac{1}{n_{стех}} - \eta_{р.ок} M_{\phi}.$$

В последних уравнениях положено равенство стехиометрических отношений связующее/окислитель в конденсированной и газовой фазах.

Окончательное удельное тепловыделение в газовой фазе связующего будет определено следующим образом:

$$Q_{г.св} = Q_{г.св}^{(y\delta)} \cdot (M - \eta_{р.ок} M_{\phi}) + (Q_{н.св} - Q_{с.св}) \cdot \eta_{с.св} (1 + \eta_{р.ок} M_{\phi}). \quad (6.22)$$

Массовая доля окислителя при данном соотношении окислитель/связующее определяется так: $v_{ок} = \frac{m_{ок}}{m_{св}} = \frac{M_{\phi}}{1 + M_{\phi}}$.

При стехиометрическом соотношении имеем:

$$n_{стех} = \frac{m_{св} - n_{стех} m_{р.ок}}{m_{ок} - m_{р.ок}} = \frac{1 - v_{ок}^{(см)} - n_{стех} \eta_{р.ок} v_{ок}^{(см)}}{v_{ок}^{(см)} - \eta_{р.ок} v_{ок}^{(см)}},$$

$$\text{откуда } v_{ок}^{(см)} = \frac{1}{1 + n_{стех}}.$$

Сравнение выражений для $v_{ок}$ и $v_{ок}^{(см)}$ дает, что при $v_{ок} \leq v_{ок}^{(см)} \rightarrow M_{\phi} \leq \frac{1}{n_{стех}}$, а при $v_{ок} > v_{ок}^{(см)} \rightarrow M_{\phi} > \frac{1}{n_{стех}}$.

Следовательно, коэффициент $M = \min(M_\varphi, n_{стек}^{-1})$ в уравнении (6.22), принимающий одно из двух (минимальное) значений, или при недостатке окислителя $M_\varphi = \rho_{ок} c^2 / [\rho_{св}(1 - c^2)]$ – соотношение масс окислителя и связующего, или $1/\eta_{стек}$ при избытке окислителя.

Общее тепловыделение, приходящееся на единицу массы топлива в целом, определяется уравнением:

$$Q_{FD} = Q_{AP} \nu_{ок} + (Q_{к.св} + Q_{г.св})(1 - \nu_{ок}). \quad (6.23)$$

Дополнительное соотношение между удельными тепловыми эффектами в уравнениях (6.19) и (6.22) устанавливается следующим образом.

Удельный тепловой эффект в кинетическом пламени окислителя

$$(\eta_{р.ок} = 0) Q_{г.ок}^{(кин)} = Q_{АРО} - Q_{н.ок}.$$

Тепловой эффект в диффузионном пламени, определенный на 1 кг окислителя:

$$Q_{г.св}^{(уд)} = Q_{FDO} - Q_{АРО} + n_{стек}(Q_{FDO} - Q_{н.св}).$$

$Q_{АРО}, Q_{FDO}$ – тепловые эффекты, определяемые термодинамическим расчетом, выделяемые в пламени окислителя как монотопливо и во всем топливе стехиометрического состава.

Учитывая независимость тепловыделения от пути прохождения реагентов ($\eta_{р.ок} = 0$ или $\eta_{р.ок} = 1$), из уравнения (6.23) получаем дополнительную связь параметров $Q_{rs} = Q_{АРО} - Q_{с.ок} + Q_{г.св}^{(уд)} - Q_{п.св}$.

В итоге для замыкания системы уравнений (6.1 ÷ 6.23) нужно задать 4 тепловых эффекта, например тепловые эффекты при пиролизе и сублимации.

Из уравнения теплового баланса для газовой фазы топлива выше кинетического пламени

$$m_{св} Q_{г.св} (1 - k_{\phi n}^{(диф)}) = c_\Gamma (m_{св} + m_{р.ок})(T_{FD} - T_{с.св}) + c_\Gamma (m_{ок} - m_{р.ок})(T_{FD} - T_{AP})$$

определяется максимальная температура диффузионного пламени:

$$T_{FD} = T_{AP} + \frac{[(T_{с.св} - T_{AP})(1 + \eta_{р.ок} M_\varphi) + Q_{г.св}(1 - k_{\phi n}^{(диф)})] / c_\Gamma}{(1 + M_\varphi)}. \quad (6.24)$$

Удельное тепловыделение в волне горения окислителя:

$$Q_{AP} = Q_{к.ок} + Q_{г.ок} = Q_{AP0}.$$

Температура кинетического пламени окислителя принимается постоянной, равной температуре монопламени окислителя:

$$T_{AP} = T_{AP0} = const,$$

без учета взаимодействия пламён [83] и подповерхностных реакций.

Глубина разложения окислителя в подповерхностных реакциях определяется зависимостью (5.67):

$$\eta_{p.ок} = \frac{(1-c^2)\Gamma}{N\rho_{ок}c^2} \sum_{j=0}^M (k_{sj} * \Delta\tau_j) \exp\left(-\frac{H_{с.ок}}{RT_j}\right) * \sum_{i=1}^N \frac{F_{xij} \exp(v_j x_i)}{F_{aj} \exp(v_j a)}, \quad (6.25)$$

где $(k_{sj} * \Delta\tau_j) = \frac{k_{осaT}}{u_{сб}^2} \exp\left(-\frac{E_{rs}}{RT_j}\right) * \ln\left[1 + \frac{\Delta T}{T_j - T_0}\right] \leq 1$,

$$F_{xij} = \sum_{n=0}^{\infty} (v_j x_i)^n * (n!)^{-2} \prod_{k=0}^n (1 - 2k) * \left[1 + \left(2 * \frac{b}{x_i} - 1\right)^n \exp(2v_j b - 2v_j x_i)\right]$$

$$F_{aj} = F_{xij}|_{x_i=a}, x_i = a \sqrt{1 + \frac{(1-c)^2}{c^2} * \frac{(i-0.5)}{N}}, I = 1, \dots, N,$$

$$v_j = \sqrt{\frac{k_{ос}}{D_{ос}}} \exp\left(\frac{E - E_{rs}}{2RT_j}\right), \Delta T - \text{равномерный шаг по температуре, при}$$

её изменении от T_0 до T_s , количество шагов M .

Глубина сублимации окислителя и связующего [98, 105, 182]

$$\eta_{с.ок} = z'_{ок} \left[\frac{p}{B_{с.ок}} \cdot \exp\left(\frac{H_{с.ок}}{RT_{s.ок}}\right) + z'_{ок} - 1 \right]^{-1}, \quad (6.26)$$

$$\eta_{с.сб} = z'_{сб} \left[\frac{p}{B_{с.сб}} \cdot \exp\left(\frac{H_{с.сб}}{RT_{s.сб}}\right) + z'_{сб} - 1 \right]^{-1}, \quad (6.27)$$

где $z'_{ок}, z'_{сб}$ – соотношение числа молей, образующихся при разложении, к числу молей, образующихся при сублимации (при газификации) одного моля соответственно окислителя и связующего; p – суммарное внешнее давление в газовой фазе.

6.4. Способы усреднения расчетных величин

Для расчета скорости горения нужно задать 30 теплофизических и кинетических констант окислителя и связующего, 6 тепловых эффектов, 2 параметра внешней среды (начальную температуру T_0 и давление p) и 3 характеристики локального соотношения (a, b, c).

Замкнутая система уравнений (6.1 ÷ 6.27), описывающих физические процессы в волне горения, решается итерационным способом до совпадения заданных и расчетных значений нормальных скоростей горения и температур поверхности окислителя и связующего.

В итоге в газовой фазе устанавливается устойчивая структура газовых пламён, всегда расположенных и над окислителем, и над связующим. Тем самым отпадает необходимость введения формальных плавающих параметров и искусственных приемов, используемых в существующих моделях горения для распределения тепловой энергии в конденсированной фазе между окислителем и связующим.

Сейчас встает проблема усреднения расчетных величин в пламени. Если за основу брать модель малых ансамблей ММА, то нужно усреднять все локальные величины в целом по всему топливу, если брать за основу модель Кинга – параметры усредняются в каждом сечении.

Для нахождения средних величин любым способом нужно знать вероятности появления каждого локального соотношения окислитель/связующее. В разделе 2.1 объяснен расчет вероятности появления осей симметрии, значения которых приведены в табл. 2.1.

Считается, что каждое локальное соотношение расчетных величин равновероятное, и вероятность локального события P_o находится так:

$$P_o = \frac{\psi_N}{N_S} \cdot \frac{\Delta\varphi}{\varphi_m} = P_S \cdot \frac{\Delta\varphi}{\varphi_m}, \quad (6.28)$$

где ψ_N – вероятность появления оси с номером N по табл. 2.1;

N_S – количество равностоящих друг от друга сечений, перпендикулярных оси и пересекающих центральный шар ячейки;

φ_m – угол симметрии в сечении, через который повторяется распределение связующего (см. рис. 2.2 и 3.14);

$\Delta\varphi$ – шаг по углу в сечении, через которые рассчитываются локальные соотношения;

P_S – вероятность сечения вдоль оси N.

После нормировки вероятностей с учетом стереологического принципа, т. е. пропорциональности вероятности относительной площади топлива, окончательно рассчитываются вероятности локальных соотношений:

$$\begin{cases} \omega_i = \frac{P_0 b_i^2}{\sum P b_i^2}, \omega_S = \sum_S \omega_i = \frac{P_S}{\sum P_0 b_i^2}, \\ \omega_N = \sum_{ocb} \omega_S = \frac{\psi_N}{\sum P_0 b_i^2}, \sum \omega_N = 1. \end{cases} \quad (6.29)$$

Средние скорости горения определяются суммированием массовых потоков от локальных площадок.

$$\rho_{ок} \overline{u_{ок.S}} * \Delta S_{ок.S} = \sum_S \rho_{ок} u_{ок.i} * \Delta S_{ок.i},$$

$$\rho_{cb} \overline{u_{cb.S}} * \Delta S_{cb.S} = \sum_S \rho_{cb} u_{cb.i} * \Delta S_{cb.i}.$$

Отсюда находятся средние скорости горения:

$$\begin{cases} \overline{u_{ок.S}} = \frac{\sum_S u_{ок.i} * \Delta S_{ок.i}}{\Delta S_{ок.S}} = \frac{\sum_S u_{ок.i} * \omega_i}{\omega_S} = \frac{\sum_S u_{ок.i} * \omega_i}{\sum_S \omega_i}, \\ \overline{u_{cb.S}} = \frac{\sum_S u_{cb.i} * \Delta S_{cb.i}}{\Delta S_{cb.S}} = \frac{\sum_S u_{cb.i} * \omega_i / sk_i}{\omega_S / sk_S} = \frac{\sum_S u_{cb.i} * \omega_i / sk_i}{\sum_S \omega_i / sk_i}, \end{cases} \quad (6.30)$$

где $sk_i = \frac{\Delta S_{ок.i}}{\Delta S_{cb.i}} = \frac{a_i^2}{b_i^2 - a_i^2} = \frac{c_i^2}{1 - c_i^2}, c_i = \frac{a_i}{b_i}.$

Подобным образом усредняются другие параметры горения.

В работе предусматривается три способа усреднения расчетных величин в зависимости от толщины теплового слоя $h_{тс}$ и внешнего размера связки b .

В первом случае, когда большие скорости горения и толщина теплового слоя мала, $h_{тс} = a_t / u_{cb} < b_{min}$ – уравнение теплового баланса справедливо только для каждого локального события. Рассчитываются все локальные характеристики горения, а затем они усредняются по теории вероятностей:

$$\overline{u_{ок}} = \sum u_{окi} \omega_i / \sum \omega_i, \overline{u_{cb}} = \sum u_{cbi} \omega_i / \sum \omega_i \text{ и т. д.} \quad (6.31)$$

По второму способу (при $b_{max} > h_{тс}$) предлагается суммирование тепловых потоков от всех рассчитываемых локальных соотношений с последующим усреднением параметров горения по площадям. В этом случае при заданных скоростях и температурах поверхности рассчитываются локальные соотношения, и они усредняются, например:

$$\begin{cases} \overline{g_{ок}} = \frac{\sum g_{окi} s_{окi}}{\sum (s_{окi} + s_{сви})} = \frac{\sum g_{окi} \omega_i}{\sum \omega_i} \\ \overline{g_{св}} = \frac{\sum g_{сви} s_{сви}}{\sum (s_{окi} + s_{сви})} = \frac{\sum g_{сви} \omega_i / sk_i}{\sum (\omega_i / sk_i)} \end{cases} \quad (6.32)$$

Находятся новые скорости и температуры, и процесс повторяется итерациями до совпадения заданных и расчетных значений.

В промежуточном варианте ($b_i \cong h_{тс}$) применяется третий способ усреднения, когда итерациями находят средние величины в каждом сечении, как во втором варианте расчета. Итоговые результаты получаются усреднением или по теории вероятностей, как при первом случае, или по площадям соотношениями вида

$$\overline{x_{ок}} = \frac{\sum (x_{окi} u_{окi} \omega_i)}{\sum (x_{окi} \omega_i)}; \quad \overline{x_{св}} = \frac{\sum (x_{сви} u_{сви} \omega_i / sk_i)}{\sum (x_{сви} \omega_i / sk_i)}, \quad (6.33)$$

или как в эстафетных моделях горения:

$$\bar{u} = D_0 / \sum \Delta \tau_i = D_0 / \sum (\Delta h_i / u_{окi}).$$

В этом случае, очевидно, все локальные соотношения будут встречаться последовательно по времени при выгорании зерна окислителя. В предлагаемом подходе косвенно учитывается взаимодействие соседних частиц окислителя как по объему в газовой и конденсированной фазах, так и через поверхность горения.

ГЛАВА 7. МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Недостаточно овладеть премудростью,
нужно также уметь пользоваться ею.

Цицерон

В работе рассмотрено локальное анизотропное распределение связующего, в газовой фазе диффузионное пламя заменено плоской моделью, экспериментально определены кинетические и теплофизические параметры компонентов топлива, приведена замкнутая система уравнений для прогнозирования процесса горения.

В данном разделе приведены результаты расчета скорости горения смесового твердого топлива монодисперсного состава.

Горение перхлората аммония хорошо исследовано экспериментально и объяснено множеством моделей. На рис. 7.1 приведены обобщенные результаты исследования.

Уже в первых работах по исследованию механизма и закономерностей горения чистого перхлората аммония [225, 239] было установлено существование нижнего и верхнего пределов горения по давлению: перхлорат способен самостоятельно гореть, начиная примерно с 40 атм, и горение затухает, если давление превосходит примерно 270 атм. Более подробно горение рассмотрено в работах [17, 35]. Пределы горения объясняются теплотерями из волны горения.

Кривую зависимости скорости горения перхлората аммония от давления (см. рис. 7.1а) условно разбивают на три характерные области. До 140÷150 атм горение устойчиво, ведущие реакции, определяющие скорость горения, расположены в конденсированной фазе. При давлениях выше 280÷500 атм горение также устойчиво, однако ведущие реакции находятся в газовой фазе. В промежуточной области значений давления наблюдается нестабильное (пульсирующее) горение.

Общее тепловыделение в волне горения перхлората аммония (см. рис. 7.1б) в первой стабильной области горения с ростом давления увеличивается от 300 кал/г до 360 кал/г [35, 126]. При этом сильно растет выделение тепла в газовой фазе от 18 кал/г до 280 кал/г, тепловыделение в конденсированной фазе падает с увеличением давления 120÷80 кал/г. Как отмечалось выше, скорость горения при этом растет от 5 мм/с до 12,3 мм/с. Данное увеличение скорости нельзя объяснить только тепловым механизмом, так как тепловыделение в конденсированной фазе уменьшается, а теплоподвод из газовой фазы мал (менее 10 кал/г) и почти не зависит от давления.

А. П. Глазкова [35] предполагает искать причину этого увеличения в изменении механизма химических реакций, в увеличении диспергирования, в изменении структуры поверхности горения, а также в каталитическом действии молекул, диффундирующих из зоны пламени в газовой фазе к поверхности.

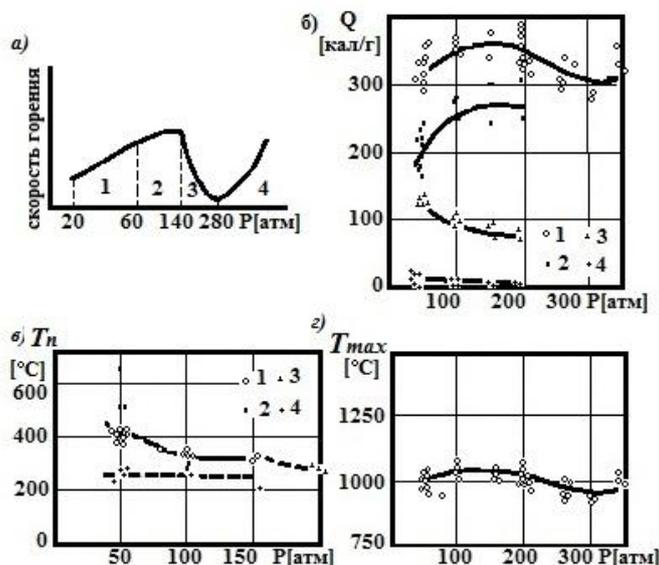


Рис. 7.1. Зависимость характеристик процесса горения перхлората аммония от давления [224]:

- а) скорости горения (примерная зависимость);
- б) тепловыделения в волне горения:
 - 1 – суммарное тепловыделение, 2 – тепловыделение в газовой фазе,
 - 3 – тепловыделение в конденсированной фазе, 4 – теплоприход из газовой фазы в конденсированную;
- в) температуры поверхности, определенные разными методами:
 - 1 – по перегибу на осциллограмме,
 - 2 – с помощью термопар с грузиками,
 - 3 – при стабильном горении предварительно подогретых (до 40–50 °С) образцов при 200 атм,
 - 4 – по излому в распределении температур в конденсированной фазе;
- г) максимальной температуры горения

Анализ расчетов температур поверхности приведен в работе [35] (рис. 7.1в). При 40 атм температура равна примерно 420 °С, далее падает и к началу области неустойчивого горения приближается к значению 270 °С. При этой температуре в конденсированной фазе выделяется минимальное количество тепла равное 80 кал/г, которое отделяет область стабильного горения от неустойчивого.

Измеренная с помощью термопар максимальная температура в пламени (рис. 7.1г) также зависит от давления [35, 126]. При 40 атм температура равна 1000 °С, проходит через максимальное значение

1060 °С при 100÷150 атм, а затем падает при повышении давления до 950 °С при 300 атм. При этом и общее тепловыделение в волне горения уменьшается до 300 кал/г.

Согласно итоговому заключению работы [98], весь комплекс характеристик горения перхлората аммония как монотоплива указывает на определяющую роль реакций экзотермического разложения в поверхностном слое конденсированной фазы, а роль газовых реакций, протекающих очень близко к поверхности горения, сводится к дополнительному нагреву конденсированной фазы и является вторичной.

Чистый нитрат аммония неспособен к самостоятельному горению на воздухе [35], в условиях бомбы постоянного давления он не горит даже при диаметре заряда 35 мм и давлении 1000 атм [3]. Топлива с нитратом аммония отличаются тем, что с некоторыми присадками – катализаторами горения они устойчиво горят в камерах ракетных двигателей твердого топлива при весьма низких давлениях [29, 35]. Так, неорганические добавки в количестве 5 весовых процентов бихромата и хромата калия вызывают горение смеси уже при атмосферном давлении. Диаграмма каталитической эффективности некоторых добавок приведена на рис. 7.2, на которой цифрами указано давление в атмосферах.

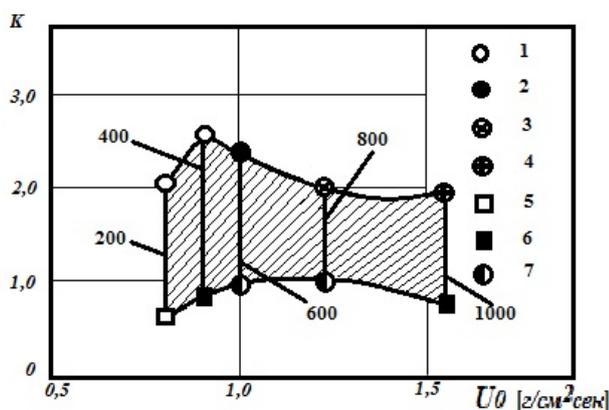


Рис. 7.2. Диаграмма проявления каталитической эффективности неорганических добавок при горении нитрата аммония [35].

Виды добавок: 1 – оксид хрома Cr_2O_5 ; 2 – хлорит калия KCl ;
 3 – хлорит натрия NaCl ; 4 – бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
 5 – хромат свинца PbCrO_4 ; 6 – пятиокись ванадия V_2O_5 ;
 7 – перманганат калия KMnO_4

Приведенная диаграмма для нитрата аммония имеет условное значение, поскольку, как уже отмечено выше, он в чистом виде не способен к горению при низких давлениях. За эталонную скорость горения принята скорость горения водоустойчивой селитры ЖВ, содержащей

0,07÷0,10% сернокислой соли железа и 0,3÷0,4% гидрофобной добавки. Селитра начинает гореть при давлении 210 атм со скоростью 10 кг/(м²*с). Коэффициент катализа К равен отношению массовых скоростей горения катализированного нитрата аммония и селитры ЖВ. Как видно из рисунка, коэффициент К не превышает значения 2,5 [35].

Термопарные измерения показали, что в широком диапазоне скоростей горения от 0,17 до 1,11 см/с при изменении давления от 70 до 300 атм температура поверхности катализированного нитрата аммония окисью хрома (2,5%) оставалась постоянной и была равна 303±12 °С [258]. С другой стороны, все применявшиеся добавки, кроме хромата свинца, приводят к значительному снижению температуры плавления аммиачной селитры. Например, окись хрома снижает температуру на 11 °С, а бихромат калия – на 29 °С.

Следовательно, при горении нитрата аммония на его поверхности существует расплавленный слой и катализаторы хорошо растворяются в растворе.

7.1. Расчет скорости горения в рамках феноменологического подхода

В рамках феноменологического подхода получено выражение для скорости распространения фронта монопламени (5.33):

$$u^2 = \frac{A_{z0} a_k R k_{km} T_S^2}{E_{km}(1-\nu) \left[T_S - T_0 - \frac{Q_k}{2c_k} \right]} \exp \left(- \frac{E_{km}}{RT_S} \right). \quad (7.1)$$

При введении внутрь топлива охладителя с массовой долей ν теплофизические параметры смеси изменяются и будут находиться согласно следующим зависимостям:

удельная теплоемкость конденсированной фазы

$$c_k = c_{km} [1 - \nu(1 - c_s)];$$

удельная теплоемкость газовой фазы

$$c_r = c_{rm} [1 - \nu(1 - c_q)];$$

температуропроводность конденсированной фазы

$$a_k = a_{km} \left[\frac{1 - \nu(1 - a_s c_s)}{1 - \nu(1 - c_s)} \right];$$

плотность конденсированной фазы

$$\rho_k = \rho_{km} [1 - \nu(1 - \rho_s)]^{-1};$$

общий удельный тепловой эффект топлива

$$Q = Q_m [1 - \nu(1 - Q_s)].$$

Максимальная температура горения топливной смеси определяется по выражению (5.45):

$$T_m = T_{m0} \left[\frac{1 - \nu(1 - c_m T' / T_{m0})}{1 - \nu(1 - c_m)} \right] - \frac{c_k - c_r}{c_r} \Delta T_s, \quad (7.2)$$

где температуры монотоплива T_{m0} и «аналогичная» температура охладителя T' определяются по стандартному термодинамическому расчету, ΔT_s – изменение температуры поверхности при введении добавки в топливо.

Из общего уравнения теплового баланса для 1 кг топлива

$$c_2(T_m - T_s) + c_k(T_s - T_0) = Q_k + Q_r = Q$$

определяется температура поверхности

$$T_s = \frac{Q + c_k T_0 - c_r T_m}{c_k - c_r}. \quad (7.3)$$

Из экспериментальных данных получаем теплофизические и кинетические константы, тогда в уравнениях (7.1 ÷ 7.3) для каждой заданной массовой доли ν будут неопределенны четыре величины: скорость горения u , температура поверхности T_s , максимальная температура горения T_m и удельное тепловыделение в конденсированной фазе Q_k . Эти величины тесно взаимосвязаны между собой.

Дополнительные уравнения, замыкающие систему уравнений, получаем из тех соображений, что изменение массовой доли охладителя (её увеличение) вызывает изменения всех параметров по записанным выше выражениям. Связь между величинами изменений основных параметров горения получим из (7.1) путем нахождения частных производных от скорости горения по температуре поверхности и по тепловому эффекту. После перехода к конечным разностям получаем дополнительное уравнение

$$\Delta u = u(B_T \Delta T_s + B_Q \Delta Q_k), \quad (7.4)$$

где $B_T = \frac{1}{T_S} + \frac{E_{km}}{RT_S^2} - \frac{1}{2H}$, $B_q = \frac{1}{2Hc_k}$, $H = T_S - T_0 - \frac{Q_k}{(2c_k)}$.

$$\text{Откуда } Q_k = 2c_k(T_S - T_0 - H). \quad (7.5)$$

$$\text{Очевидно, что } Q_k = Q_{km} [1 - \nu(1 - \varepsilon_f Q_{kf}/Q_{km})], \quad (7.6)$$

где ε_f – степень разложения охладителя в конденсированной фазе.

В конденсированную фазу тепло поступает еще из газовой фазы за счет теплопроводности. Величина теплового потока определяется так:

$$q_s = \rho_k u [c_k(T_S - T_0 - Q_k)]. \quad (7.7)$$

Доля тепла, выделяющегося в конденсированной фазе от общего тепловыделения во фронте пламени, составляет величину

$$\gamma = \left(Q_k + \frac{q_s}{\rho_k u} \right) / Q. \quad (7.8)$$

Чтобы не произошел срыв горения, T_m должна превышать некоторое критическое значение $T_{mкр}$ (5.55).

$$T_m \geq k T_{m0} \left[\frac{1 - \nu(1 - \delta)}{1 - \nu(1 - c_m)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (7.9)$$

где $k = \frac{E_m(T_{m0} - T_0)}{2RT_{m0}^2} \frac{c_{so}}{c_{m0}} \left[1 - \frac{Q_{so}}{c_{so}(T_{so} - T_0)} \right]$; $\delta = \frac{c_k}{1 - \frac{Q_{so}}{c_{so}(T_{so} - T_0)}}$,

c_k – отношение теплоемкостей добавки и монотоплива в конденсированной фазе.

Для разрешения приведенной системы уравнений необходимо экспериментально определить скорость горения (или задать её приближенное значение) для какого-нибудь состава, например для чистого топлива без добавок охладителя. Затем определяются все отмеченные выше характеристики горения для данного состава.

При введении охладителя в состав топлива он будет поглощать часть тепла для своего нагревания и эндотермического разложения

$$W_{ног} = \nu [c_{kf}(T_S - T_0) - Q_f]. \quad (7.10)$$

Однако может случиться, что не весь охладитель разложится в конденсированной фазе топлива. Для определения доли разложившегося охладителя нужно решить систему уравнений химической кинетики и теплообмена охладителя с окружающим топливом. Данная задача рассмотрена в разделе 5.5. Задача решается численным методом через симметричные центральные разности.

Для упрощения разрешения разностных схем принимается предположение, что в начале перехода на новый слой по времени глубина разложения принимается равной нулю. Это вызывает изменения расчетного радиуса частицы в конце каждого временного шага в зависимости от степени разложения частицы за данный шаг по закону

$$R_k = R_0(1 - \overline{\Delta\varepsilon_k})^{1/3}. \quad (7.11)$$

Очевидно, такое предположение будет тем справедливее, чем меньше шаг по времени. Условно принимается, что этот шаг должен быть таким, чтобы в любом узле степень разложения не превышала одного процента:

$$\Delta\tau_{max} = 0,01 k^{-1} \exp\left(-\frac{E_{f_k}}{RT_{imax}}\right). \quad (7.12)$$

При уменьшении радиуса частицы распределение температуры по её сечению выравнивается и при некотором минимальном числе Био температура становится почти одинаковой, тогда определяется сразу средняя температура:

$$(1 + 3FoBi)\bar{T}^{(k+1)} = \bar{T}^{(k)} + 3FoBi T_c^{(k+1)} + B_1 \exp\left(-\frac{E_{f_k}}{R\bar{T}^{(k)}}\right). \quad (7.13)$$

Анализ разностных схем на устойчивость показывает, что шаг по времени должен быть меньше некоторого критического значения $\Delta\tau_{кр}$. С другой стороны, целесообразно, чтобы температура на каждом шаге увеличивалась на некоторое минимальное значение:

$$\Delta\tau_{min} = \frac{a_{кг}}{u^2} \ln \left[1 + \frac{0,1}{T_c^{(k)} - T_0} \right]. \quad (7.14)$$

Из цикла расчета предусматривается несколько выходов:

- а) по количеству максимальных итераций,
- б) при определенной суммарной степени разложения,
- в) при появлении частицы на поверхности топлива.

7.1.1. Алгоритм программы ФЕНОМЕН

В рамках феноменологического подхода разработана программа расчета скорости горения монотоплива, которая условно названа ФЕНОМЕН. Общая блок-схема расчета по предлагаемой модели приведена на рис. 7.3.

В начале расчета вводятся (блок 1) теплофизические и кинетические константы чистого топлива и охладителя, экспериментально измеренные значения скорости горения и начальной температуры образца.

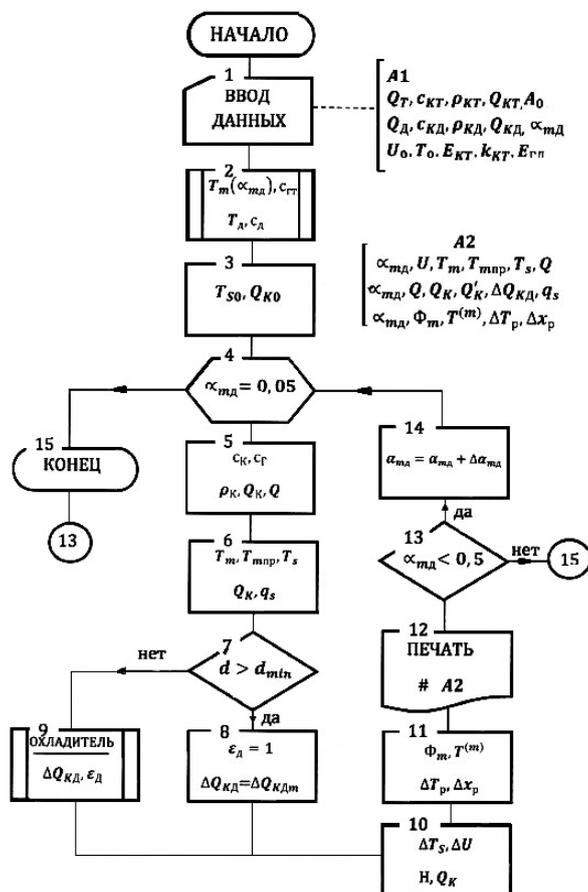


Рис. 7.3. Блок-схема ФЕНОМЕН

Путем термодинамического расчета по стандартной методике (блок 2) определяется максимальная температура горения топлива, удельная теплоемкость газовой фазы и аналогичные значения для применяемых охладителей.

Согласно блоку 3, по выражениям (7.3), (7.6÷7.8) определяются величины топлива при отсутствии в составе охладителя.

В блоке 4 задается определенная величина массовой доли охладителя. Для каждого значения ν по записанным выше зависимостям производится перерасчет теплофизических констант (блок 5) и основных параметров горения (блок 6) модельной смеси.

В схеме предусмотрено обращение к подпрограмме, названной ОХЛАДИТЕЛЬ, в которой ведется расчет поглощения тепла охладителем (блок 9).

После определения изменения тепла, выделяющегося в конденсированной фазе, и определения уменьшения температуры поверхно-

сти при введении в него охладителя (блоки 10 и 11) по зависимости (7.4) находится изменение скорости горения и само значение скорости (блок 8). Затем выводятся на печать интересующиеся величины (блок 12, комментарий А2).

Сейчас программа готова к расчету изменения параметров горения с новой массовой долей охладителя (блок 14) после предварительной проверки по условию $v < 1$ (блок 13). Программа прекращает счет после прохождения интересующего интервала изменения состава топлива.

На рис. 7.4 приведена блок-схема ОХЛАДИТЕЛЬ расчета теплотогощения охладителя в конденсированной фазе.

В начале расчета нужно дополнительно ввести данные о кинетике и дисперсности применяемого охладителя (блок 1). Затем определить наибольшее количество тепла (7.10), которое может поглотить охладитель (блок 2).

Весь дальнейший расчет ведет к уточнению поглощенного тепла охладителя и его определению к произвольному моменту времени (5.88):

$$W = W_{1m} \frac{\bar{T}^{(k)} - T_0}{T_m - T_0} - W_{2m} \left[1 - \left(\frac{R^{(k)}}{R_0} \right)^3 \right],$$

где $W_{1m} = \nu c_{fk} \rho V_0 (T_s - T_0)$, $W_{2m} = \nu \rho V_0 Q_f$ – максимальные значения тепла, которое частица поглощает из окружающей среды, и тепла, выделяющегося при разложении.

Так как в ходе каждой итерации радиус частицы уменьшается по (7.11), а число разбиений N остается постоянным, то это вызывает уменьшение шагов по координате и по времени, и в начале каждой итерации нужно проверить условия (7.12 и 7.14) и критическое значение шага для устойчивости решения (блок 4, комментарий А1).

С изменением радиуса частицы изменяется также и число Био – оно сравнивается с минимальным значением (блок 5). При больших Био расчет идет через блоки 6 и 7, где находятся температуры и степень разложения в каждом узле. При малых числах по уравнению (7.13) сразу определяются средние значения параметров (блок 9).

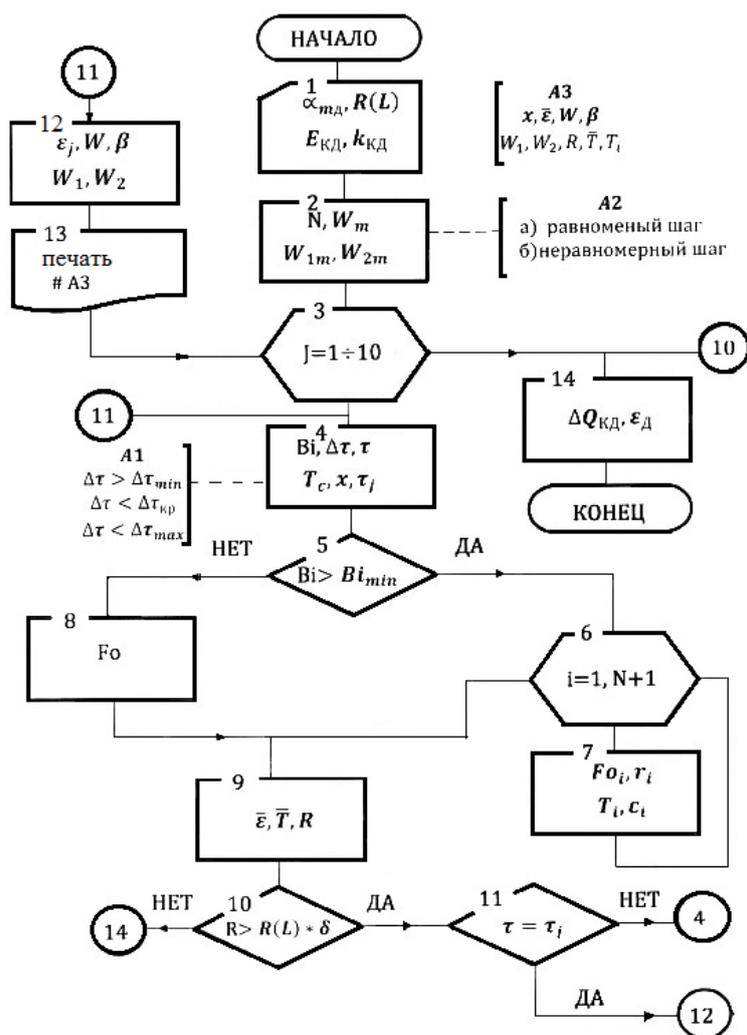


Рис. 7.4. Подпрограмма ОХЛАДИТЕЛЬ

Если радиус частицы достаточно велик (блок 10), переходим к новой итерации. В блок-схеме предусмотрена печать промежуточных результатов в определенные моменты времени (блоки 12 и 13) на некотором расстоянии центра частицы от поверхности топлива.

При полном разложении охладителя данной дисперсности (блок 10) или при его выгорании и появлении на поверхности определяется итоговое поглощение тепла и конечная степень разложения (блок 14).

Предложенная модель горения применима для низкотемпературных медленногорящих топлив с охладителями, у которых скорость горения порядка нескольких миллиметров в секунду или меньше. Согласно предположению о равномерном изменении по объему температуры среды, окружающей частицу охладителя, по модели можно рассчитывать теплотеплопоглощение частиц дисперсностью меньшей, чем ширина зоны прогрева во фронте пламени, т. е. $d \leq a/u$. Так как $a \approx 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $u \approx 10^{-3} \text{ м/с}$, то $d \leq 10^{-4} \text{ м}$, или десятки микрон.

7.1.2. Разложение сферической частицы оксалата аммония

В разделе рассмотрено разложение частицы оксалата аммония и проведено сравнение теоретического расчета с экспериментальными данными.

На рис. 7.5 приведены экспериментальные данные по влиянию концентрации и дисперсности оксалата аммония на скорость горения топлива. Данные получены при базовой скорости чистого топлива без охладителя $u_0 = 1,1 \div 1,3$ мм/с и начальной температуре $T_0 = 340$ К. Проведено сопоставление эксперимента и теоретических расчетов для мелкодисперсного охладителя (рис. 7.5б.). По этим данным проведен расчет глубины разложения и диаметра вылетающих частиц охладителя из конденсированной фаз.

Глубина разложения $\varepsilon = \Delta v / v_0$, где v_0 – массовая доля охладителя в исходном топливе, Δv – доля разложившегося охладителя в конденсированной фазе. Из рис. 7.5а, например, для дисперсности оксалата аммония в 0,5 мм (500 мкм), находим, что при начальной доле охладителя $v_0 = 0,25$ (кривая 4) скорость горения снизилась до 41% от базовой. Это уменьшение на рисунке показано стрелочками. С другой стороны, из рис. 7.5б видно, что такое уменьшение скорости достигается полным разложением по экспериментальным точкам при введении внутрь топлива $\sim 0,13$ массовой доли охладителя. Согласно расчету по модели (сплошная линия) $\Delta v = 0,21$. Отсюда определяется глубина разложения охладителя дисперсностью в 500 мкм внутри конденсированной фазы $\varepsilon = \frac{0,21}{0,25} = 0,84$, по экспериментальным данным $\varepsilon = \frac{0,13}{0,25} = 0,52$.

Глубину разложения можно выразить также и через дисперсности $\varepsilon = 1 - \left(\frac{D_k}{D_0}\right)^3$, здесь D_0 – дисперсность исходного охладителя внутри топлива при T_0 , D_k – дисперсность этого же охладителя при вылете частицы из конденсированной фазы в процессе горения топлива. Из последнего выражения находится дисперсность вылетающих частиц.

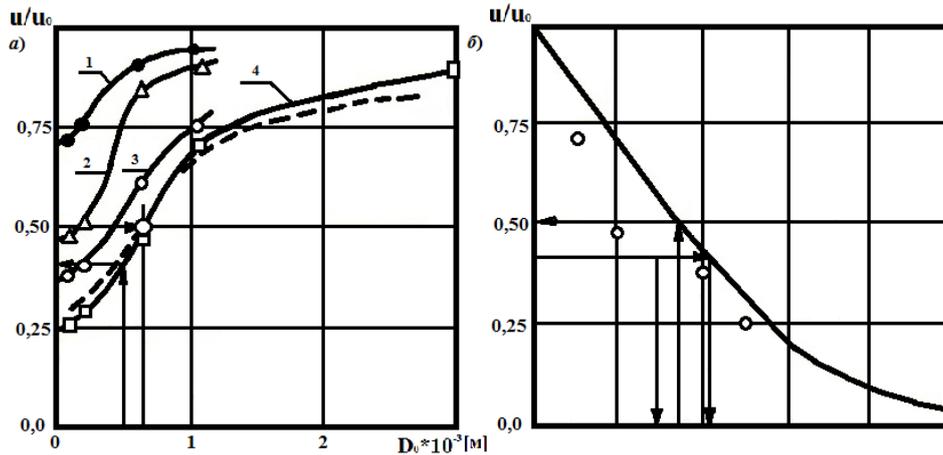


Рис. 7.5. Влияние оксалата аммония на скорость горения топлива ($p = 4\text{МПа}$):
 а) зависимость скорости горения от массовой доли и дисперсности частиц:
 1 – $v_0 = 5\%$; 2 – $v_0 = 10\%$; 3 – $v_0 = 20\%$; 4 – $v_0 = 25\%$;
 б) сравнение эксперимента и теоретического расчета

Проведен расчет диаметра вылетающих частиц для оксалата аммония нескольких дисперсностей. В табл. 7.1 приведены результаты сопоставления по изложенному методу. В последних столбцах таблицы приведен расчет по подпрограмме ОХЛАДИТЕЛЬ при скорости горения 1,2 мм/с.

Таблица 7.1

Разложение охладителя в конденсированной фазе

$D_0 \cdot 10^4$ м	$\frac{u}{u_0}$	Δv	ε		$D_k \cdot 10^4$ м		ОХЛАДИТЕЛЬ	
			Экспер.	Теор.	Экспер.	Теор.	ε	$D_k \cdot 10^4$ м
2,5	0,30	0,24	0,90	0,96	1,16	0,86	0,98	0,62
5,0	0,41	0,21	0,52	0,84	3,97	2,71	0,78	3,04
7,5	0,56	0,15	0,32	0,61	6,60	5,47	0,60	5,54
10,0	0,68	0,11	0,22	0,44	9,21	8,24	0,48	8,04
12,5	0,75	0,10	0,16	0,34	11,8	10,9	0,41	10,5
15,0	0,78	0,08	0,14	0,31	14,3	13,3	0,37	12,9
17,5	0,81	0,07	0,10	0,26	16,9	15,8	0,33	15,3
20,0	0,83	0,06	0,096	0,24	19,3	18,3	0,30	17,7
22,5	0,85	0,055	0,088	0,22	21,8	20,7	0,28	20,2
25,0	0,86	0,050	0,080	0,20	24,3	23,2	0,26	23,2
27,5	0,88	0,042	0,072	0,17	26,8	25,9	0,25	25,0
30,0	0,89	0,037	0,060	0,15	29,4	28,4	0,23	27,4

На рис. 7.6 приведены зависимости конечной скорости разложения оксалата аммония от начального радиуса частицы при температурах поверхности горения 500 К и 550 К. Число разбиения по радиу-

су и по времени 20, начальная температура $T_0 = 300$ К, допустимая максимальная разность температур между итерациям 0,5 К. Остальные параметры для расчета приведены в табл. 7.2.

При других расчетах начальный диаметр частицы D_0 изменялся от 2 до 5120 мкм, скорость распространения тепловой волны u от 0,5 до 5 мм/с и температуры поверхности $T_s = 900 \div 1100$ К.

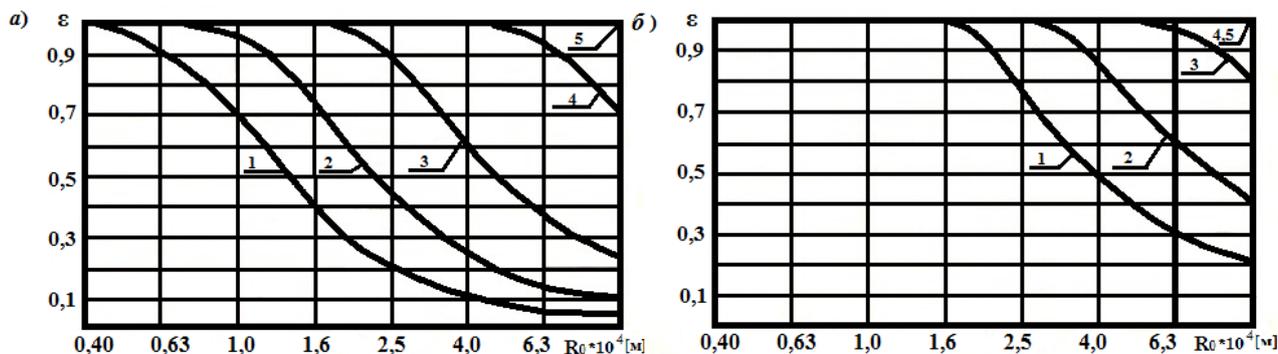


Рис. 7.6. Степень разложения частиц оксалата аммония:
 а) $T_0 = 500$ К, б) $T_0 = 550$ К. Линейные скорости горения:
 1 – $u = 1,5$ мм/с; 2 – $u = 1,2$ мм/с; 3 – $u = 0,9$ мм/с;
 4 – $u = 0,6$ мм/с; 5 – $u = 0,3$ мм/с

Таблица 7.2

Входные параметры для расчета разложения частицы [142]

Название	Обозначение	Значение	Размерность
Удельная теплоемкость частицы	c	$6,98 \cdot 10^3$	Дж/(кг* К)
Температуропроводность среды	a_T	$1,2 \cdot 10^{-7}$	м ² /с
Температуропроводность частицы	a	$1,22 \cdot 10^{-7}$	м ² /с
Коэффициент теплопроводности	λ	0,38	Вт/(м* К)
Коэффициент теплоотдачи между частицей и средой	α	$2,00 \cdot 10^5$	Вт/(м ² К)
Начальная температура	T_0	330	К
Плотность частицы	ρ	$1,5 \cdot 10^3$	кг/м ³
Предэкспонент скорости разложения частицы	k_0	$0,32 \cdot 10^9$	с ⁻¹
Энергия активации терморазложения частицы	E	$0,873 \cdot 10^5$	Дж/моль
Тепловой эффект разложения частицы	Q_d	$-1,25 \cdot 10^6$	Дж/кг
Число Фурье	Fo	0,20	

Расчет разложения сферической частицы оксалата аммония по программе ОХЛАДИТЕЛЬ по явным конечно-разностным схемам проведен при следующих теплофизических и кинетических характе-

ристиках (см. табл. 7.2): $u_0 = 1,5$ мм/с – базовая скорость горения топлива без охладителя, $T_s = 900$ К – температура поверхности топлива. $Bio = 2,90$ – число Био, при котором расчет переходит от сетки с равномерным шагом радиуса частицы к алгоритму с однородным распределением температуры по объему частицы.

Результаты расчета приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Скорость горения СТТ при вводе оксалата аммония

D_0 мкм	$\varepsilon_{\text{кон}}$	Δv	$\frac{u}{u_0}$	$u_{\text{расч}}$ мм/с
160	1,00	0,25	0,32	0,48
320	0,92	0,23	0,36	0,54
640	0,70	0,17	0,50	0,75
1280	0,35	0,09	0,73	1,10
2560	0,24	0,06	0,83	1,23

Конечная степень разложения оксалата аммония по результатам расчета численным методом приведена в табл. 7.4.

Из таблицы видно, что весь рассматриваемый интервал значений $D_0 - T_s - u$ можно условно поделить на две области: область полного разложения частиц внутри конденсированной фазы $\varepsilon_{\text{кон}} = 1,000$ и область частичного разложения в конденсированной фазе и вылет частицы в газ меньшим диаметром. Очевидно, существует третья область, когда частицы не успевают претерпеть заметного разложения и полностью вылетают в газовую фазу, – область нулевого разложения.

Так, оксалат аммония диаметром $D_0 = 160$ мкм при скорости горения $u = 3$ мм/с и $T_s = 900$ К частично разлагается в конденсированной фазе. С уменьшением скорости горения до 1 мм/с или при увеличении температуры T_s до 1000 К попадает в область полного разложения.

При скорости горения $u = 5$ мм/с и $T_s = 1050$ К в область полного разложения попадают частицы диаметром менее 40 мкм, а диаметром более 1000 мкм разлагаются незначительно. Они будут играть роль инертной добавки. Увеличение температуры на 50 К (до 1100 К) вызывает полный распад частиц уже до 90 мкм, а почти нулевое разложение будут иметь частицы с диаметром 1300 мкм и выше. С другой стороны, уменьшение скорости фронта волны до 3 мм/с при 1050 К вызывает 100% разложение с 150 мкм и менее, частицы более 10 мм вылетают в газ в первоначальном виде.

Таблица 7.4

Степень разложения оксалата аммония в конденсированной фазе

u мм/с	Начальный диаметр частиц D_0 , мкм								
	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
Температура поверхности $T_s = 900$ К									
0,5								1,000	0,940
1,0					1,000	0,996	0,819	0,567	0,398
2,0		1,000	0,999	0,967	0,721	0,419	0,229	0,139	0,095
3,0	0,987	0,968	0,869	0,564	0,369	0,556	0,081	0,051	0,038
5,0	0,726	0,586	0,345	0,155	0,074	0,035	0,019	0,013	0,010
u мм/с	Начальный диаметр частиц D_0 , мкм								
	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
Температура поверхности $T_s = 950$ К									
0,5								1,000	0,996
1,0						1,000	0,951	0,774	0,557
2,0				1,000	0,894	0,593	0,347	0,218	0,151
3,0	1,000	0,999	0,980	0,793	0,471	0,252	0,134	0,085	0,061
5,0	0,914	0,792	0,523	0,257	0,129	0,063	0,034	0,023	0,018
Температура поверхности $T_s = 1000$ К									
0,5							0,998	0,884	0,710
1,0						1,000	0,483	0,316	0,220
2,0				1,000	0,983	0,759	0,205	0,131	0,093
3,0			1,000	0,931	0,640	0,368	0,054	0,037	0,028
5,0	0,989	0,934	0,707	0,391	0,201	0,102			
Температура поверхности $T_s = 1050$ К									
1,0							1,000	0,967	0,838
2,0					1,000	0,889	0,622	0,425	0,300
3,0			1,000	0,992	0,793	0,497	0,289	0,188	0,131
5,0	1,000	0,993	0,860	0,539	0,297	0,154	0,084	0,057	0,042
Температура поверхности $T_s = 1100$ К									
1,0							1,000	0,997	0,928
2,0					1,000	0,967	0,750	0,539	0,386
3,0				1,000	0,907	0,629	0,385	0,254	0,176
5,0		1,000	0,956	0,685	0,405	0,218	0,121	0,081	0,058

Расчет скорости горения твердого топлива при вводе оксалата аммония в конденсированную фазу проводится следующим образом. Для конкретных условий горения смесового твердого топлива из табл. 7.4 нужно определить интерполированием или графически конечную степень разложения для оксалата аммония данного диаметра. Так, например, для частиц диаметром 640 мкм при скорости горения 1,5 мм/с и температуре поверхности топлива 900 К определяется сте-

пень разложения 0,70 (см. табл. 7.4). Далее находится промежуточный параметр $\Delta v = \varepsilon_{\text{кон}} v_0$. Если оксалата аммония в топливе в начале горения находится 25%, то $\Delta v = 0,70 * 0,25 = 0,17$.

По программе ОХЛАДИТЕЛЬ рассчитана скорость горения смешанного топлива, и результаты представлены на рис. 7.7. Из рисунка для $v = \Delta v$ определится относительное уменьшение скорости горения. Для нашего случая при $v = 0,17$ стрелочками показано, что $u/u_0 = 0,50$ (рис. 7.7б). Так как для примера взято $u_0 = 1,5$ мм/с, то $u_{\text{расч}} = 0,50 * 1,5 = 0,75$ мм/с. Итоговые результаты расчета приведены в табл. 7.3. На рис. 7.7 графически показан поиск зависимости скорости горения от дисперсности оксалата аммония. Стрелочками показана точка пересечения координат $u/u_0 = 0,50$ и $D_0 = 640$ мкм (рис. 7.7а). Расчетные зависимости (пунктирная линия) хорошо совпадают с экспериментальными данными (сплошная линия) при $T_s = 900$ К.

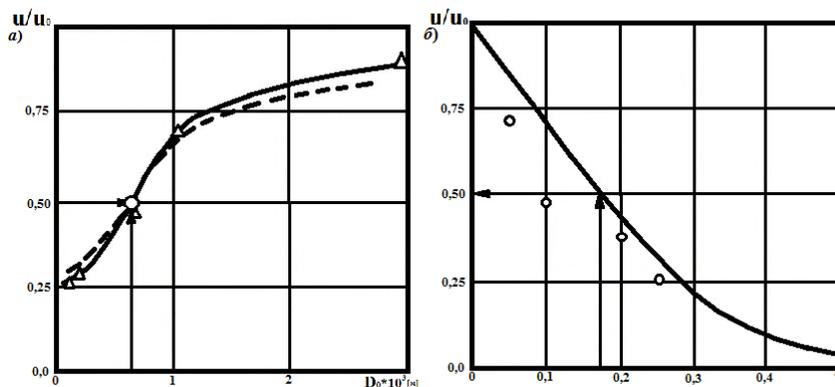


Рис. 7.7. Расчет скорости горения

Проведены расчеты теплопоглощения охладителя в конденсированной фазе по алгоритму программы ОХЛАДИТЕЛЬ с целью выявления влияния теплофизических и кинетических параметров на степень разложения охладителя и его конечный радиус. Рассчитанные зависимости приведены на рис. 7.8 для двух дисперсностей частиц с начальным радиусом 25 и 50 мкм.

На рисунке для частиц с $D_0 = 25$ мкм конечный радиус увеличен в два раза.

Из графиков видно, что частица в 25 мкм полностью разложится внутри конденсированной фазы: при скорости горения менее 5 мм/с (см. рис. 7.8а); при отношении $\frac{E}{T_s}$ менее 16,5 (см. рис. 7.8б), где $E = E_a/R_y$; эндотермическом эффекте перехода добавки из конденсированной фазы в газовую Q не более $1,5 * 10^6$ Дж/кг (см. рис. 7.8а) и температуре поверхности T_s более 900 К (см. рис. 7.8в).

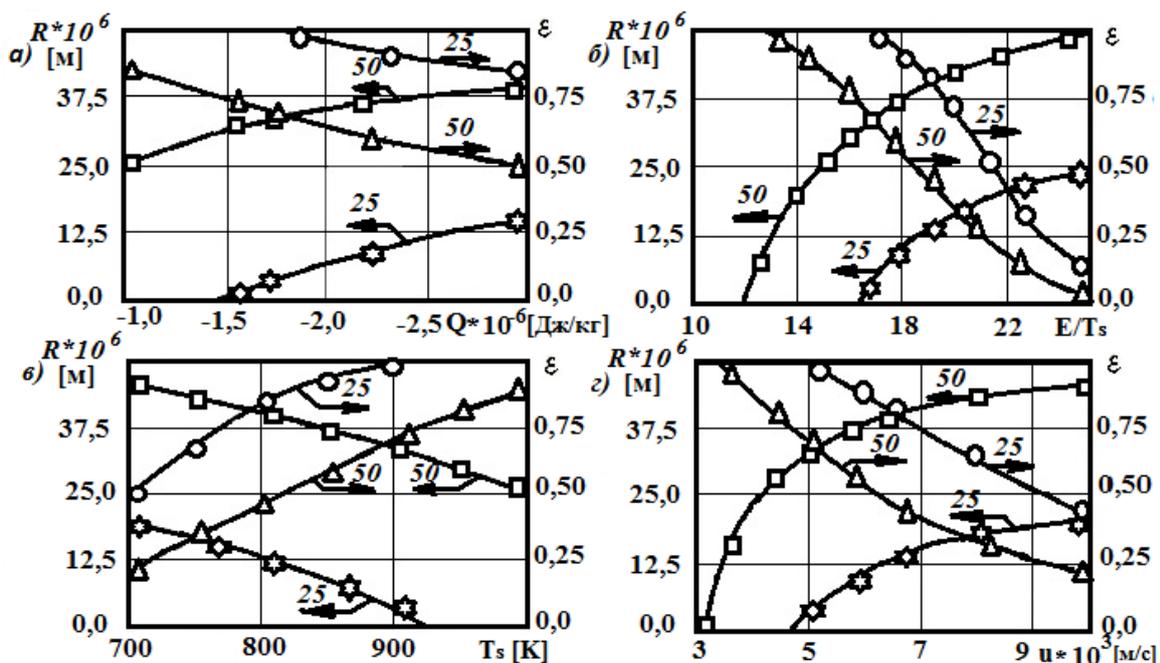


Рис. 7.8. Зависимость радиуса частицы и глубины разложения оксалата аммония двух дисперсностей 25 и 50 мкм: а) от теплового эффекта реакции разложения частицы; б) от энергии активации; в) от температуры поверхности; з) от базовой скорости горения

В результате расчета получены удовлетворительно совпадающие результаты. Так, при увеличении температуры окружающей среды от 373 до 640 K по экспоненциальному закону за 0,16 с с коэффициентом теплоотдачи между частицей и средой $2 \cdot 10^5 \frac{Вт}{м^3 \cdot К}$ частица радиусом 100 мкм разлагается до $\varepsilon = 0.93$. По объему включения равномерно распределены источники тепла с удельным тепловым эффектом $-1.67 \cdot 10^5 \frac{Дж}{кг}$, энергии активации реакции термораспада 125 кДж/моль и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса $8.5 \cdot 10^{13} с^{-1}$. За время нагрева частица поглощает тепло на нагрев $W_1 = 0.68 W_{1m}$ и приобретает среднюю температуру 547,5 K. Максимальная температура на поверхности частицы равна 604,6 K, минимальная в центре 508,7 K. Для расчета частица была разбита на 20 слоев, по времени сделано 8293 шага. Общее время счета при явной схеме составляет 262 с.

На рис. 7.9 показана зависимость глубины превращения оксалата аммония при выходе частицы на поверхность горения от дисперсности. При расчете приняты следующие значения теплофизических параметров (кроме указанных в табл. 7.2): коэффициент теплоотдачи

между частицей и средой $\alpha = 2 * 10^5 \frac{Вт}{м^2 * К}$. Экспериментально получена теплота разложения оксалата аммония $1025 \frac{Дж}{г}$, кинетическое уравнение для скорости распада при $\varepsilon = 0.5$.

$$\omega = 3.2 * 10^8 \exp\left(-\frac{10500}{T}\right) (1 - \varepsilon).$$

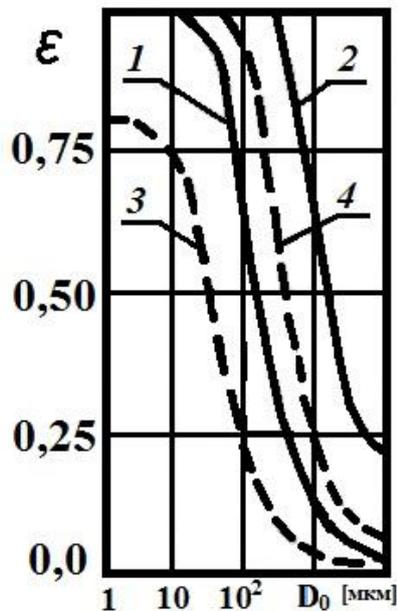


Рис. 7.9. Зависимость степени разложения частицы от дисперсности:

1 – $u = 5$ мм/с, $T_s = 1100$ К; 2 – $u = 2$ мм/с, $T_s = 1100$ К;

3 – $u = 5$ мм/с, $T_s = 900$ К; 4 – $u = 2$ мм/с, $T_s = 900$ К

Для каждой скорости горения и температуры поверхности топлива можно провести границы, которая делит всю область графика условно на три части. Так, для скорости горения 5 мм/с и $T_s = 1100$ К (рис. 7.9) частицы начальным диаметром менее 10 мкм полностью разлагаются внутри конденсированной фазы, а частицы с диаметром более 4 мм вылетают в газовую фазу, не претерпевая заметного разложения. Между этими крайними частями рисунка расположена переходная область от 10 до 4000 мкм, где частицы частично разлагаются внутри конденсированной фазы и вылетают в газ меньшего диаметра. Эта переходная область с увеличением температуры поверхности топлива и с уменьшением скорости горения смещается в сторону частиц большего диаметра.

В зависимости от u и T_s частица любой дисперсности может попасть в каждую область рисунка. Например, зерно оксалата аммония диаметром 200 мкм при $u \leq 2$ мм/с и $T_s \geq 1100$ К полностью разлагается в конденсированной фазе. С увеличением скорости горения

или с уменьшением температуры поверхности попадает в переходную область, и с $u \geq 5$ мм/с и $T_3 \leq 900$ К частица целиком вылетает в газовую фазу.

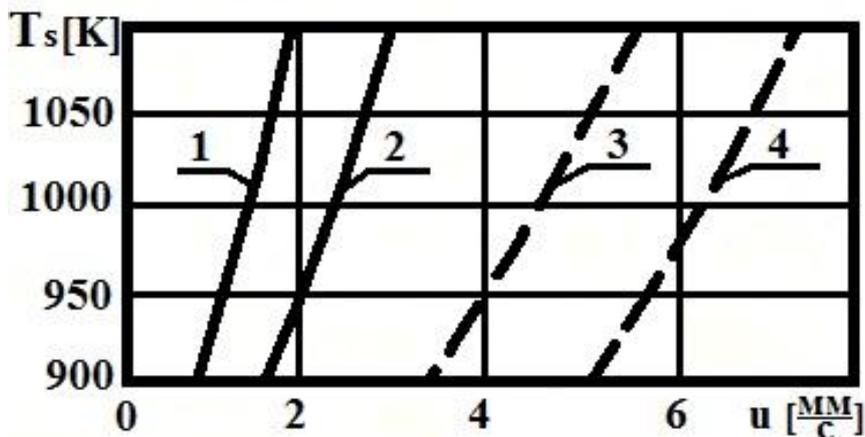


Рис. 7.10. Границы разложения оксалата аммония разной дисперсности:
 1 – $D_0 = 640$ мкм, $\varepsilon = 0,95$; 2 – $D_0 = 160$ мкм, $\varepsilon = 0,95$;
 3 – $D_0 = 640$ мкм, $\varepsilon = 0,10$; 4 – $D_0 = 160$ мкм, $\varepsilon = 0,10$

Для проведения подобного анализа удобнее результаты расчета представить в виде взаимосвязи T_s и u . На рис 7.10 показаны переходные области для частиц двух дисперсностей. Границы области проведены при глубинах разложения 0,95 и 0,10. При попадании значений скорости горения и температуры поверхности топлива в точку графика, находящуюся слева области (слева кривых 1 и 2), происходит полное разложение внутри конденсированной фазы. Если точка правее границы переходной области (справа кривых 3 и 4), то частица играет роль инертной добавки. Она забирает тепло из конденсированной фазы только для своего нагревания. Влияние инертной добавки на параметры горения рассмотрено авторами в работах [151, 153, 154].

Таким образом, экспериментально определена и теоретически рассчитана теплота разложения оксалата аммония, получено кинетическое уравнение термораспада, проведен расчет степени термического разложения добавки оксалата аммония в условиях волны горения, определены области полного, частичного и нулевого разложения частицы в зависимости от дисперсности.

Разработана феноменологическая модель горения низкотемпературных медленногорящих топлив ФЕНОМЕН, получены удовлетворительные результаты расчета по модели при сравнении с экспериментом. Разработана также модель теплообмена частицы охладителя с топливом ОХЛАДИТЕЛЬ, проведено сравнение с экспериментом, получено удовлетворительное совпадение.

7.2. Алгоритм расчета параметров горения STATIST

В разделе рассмотрен алгоритм расчета параметров горения монодисперсного состава смесевое твердого ракетного топлива с учетом локального анизотропного распределения связующего (ЛАРС) около сферической частицы окислителя, с учетом подповерхностных реакций и взаимодействия соседних частиц окислителя. Блок-схема головного модуля программы, получившей название STATIST, приведена на рис. 7.11. Вводятся исходные данные, значения которых выбраны из анализа литературных источников или из экспериментальных результатов исследования. Стандартные значения исходных данных приведены в табл. 7.5.

Модуль «sachem» рассчитывает линейные размеры локальных соотношений окислитель/связующее, если задан номер расчетной оси n согласно табл. 7.6 (см. раздел 2). В программе предусмотрен вариант расчета, когда локальные соотношения рассчитываются заранее и вводятся в расчет оператором «stdata».

Для сравнения расчета взята модель Кинга [247] с частицами окислителя диаметром 200 мкм при объемной доле 0,5606. Площади окислителя в сечениях совпали, однако площади топлива $s_m = s_{ок} + s_{св}$ не совпали с данными работы [247] примерно на 16%. Это, видимо, из-за произвольного деления связующего между плоскостями в начале и в конце выгорания окислителя (указано в табл. 7.7).

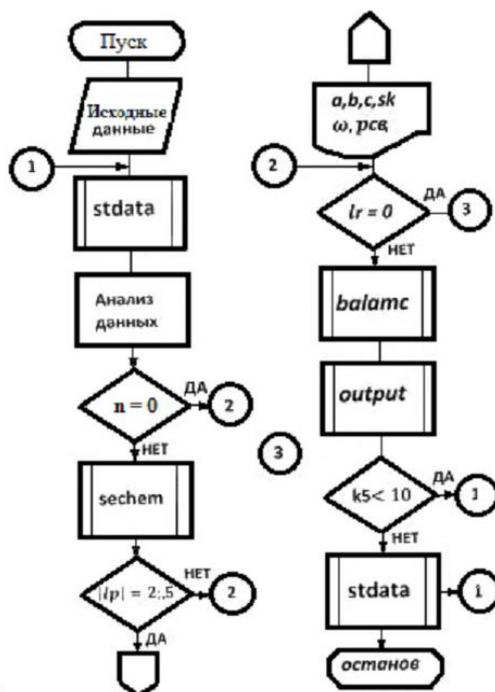


Рис. 7.11. Блок-схема головного модуля STATIST

Предусмотрено изменение четырех исходных данных от стандартного. В зависимости от признака счета lp вводимые величины печатаются частично или полностью.

Если задан номер оси, модуль «sachem» добавляет к введенным локальным соотношениям новые. В конце расчета модуль «stdata» суммарное распределение ЛАРС оформляет в виде новой подпрограммы с заданным именем.

Модуль «balanc» рассчитывает параметры горения по заданному распределению, находит средние значения параметров.

Модуль «output» выводит расчетные значения величин на печать.

Блок-схема рис. 7.12 объясняет работу модуля «sachem». Сначала вероятностям локальных соотношений возвращаются их значения до нормировки (по уравнениям 6.28).

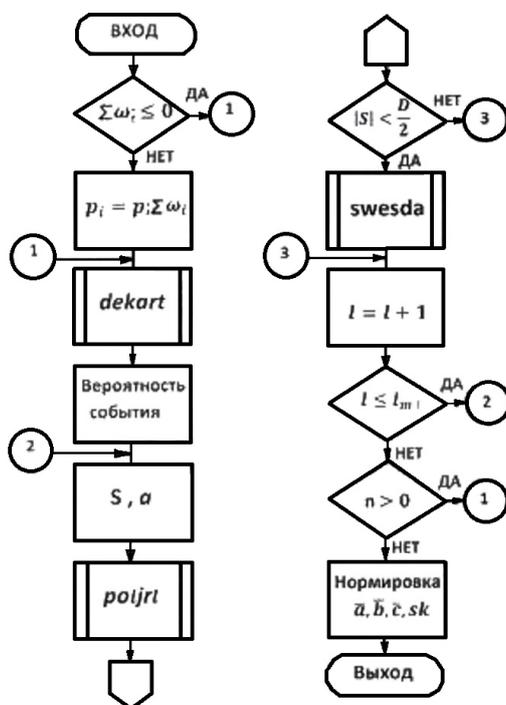


Рис. 7.12. Блок-схема модуля «sachem»

Модуль «dekart» для каждой оси в зависимости от типа упаковки частиц окислителя находит координаты центров шаров в декартовой системе координат XYZ, связанной с ячейкой по уравнением (2.1), определяет вероятности единичного соотношения компонентов (6.20). Модуль «poiirt» переводит координаты центров шаров в поверхностную систему координат FCH по уравнениям (2.2) и определяет их полярные координаты. «swesda» рассчитывает границу раздела связующего по выдвинутым ранее предположениям (уравн. 2.6 или

2.7). Объединяет события, мало отличающиеся друг от друга ($\Delta b_i < 0,001 * D_0$), и суммирует вероятности этих событий.

После расчета вдоль всех осей производится нормировка вероятностей (уравн. 6.20). Расчетные локальные соотношения усредняются в каждом сечении и в целом по топливу.

Модуль «balanc» обращается к подпрограмме «krona», блок-схема которой приведена на рис. 7.13. Эти модули определяют порядок расчета в зависимости от значений параметров счета lr , mr и mf .

lr задает количество источников тепла в конденсированной фазе при нахождении температуры поверхности окислителя и связующего.

Параметр mf определяет степень аппроксимации диффузионных пламен, mr учитывает количество локальных соотношений компонентов и определяет способ усреднения расчетных величин.

При $mf = 1$ находится «параболоидная» форма диффузионного пламени модулем «bladif», рабочие массивы для которого готовит модуль «bladif0». Модуль «potokq» находит плотность тепловых потоков от пламени в конденсированную фазу. В случае плоской аппроксимации пламен поток из газовой фазы рассчитывает программа «kform».

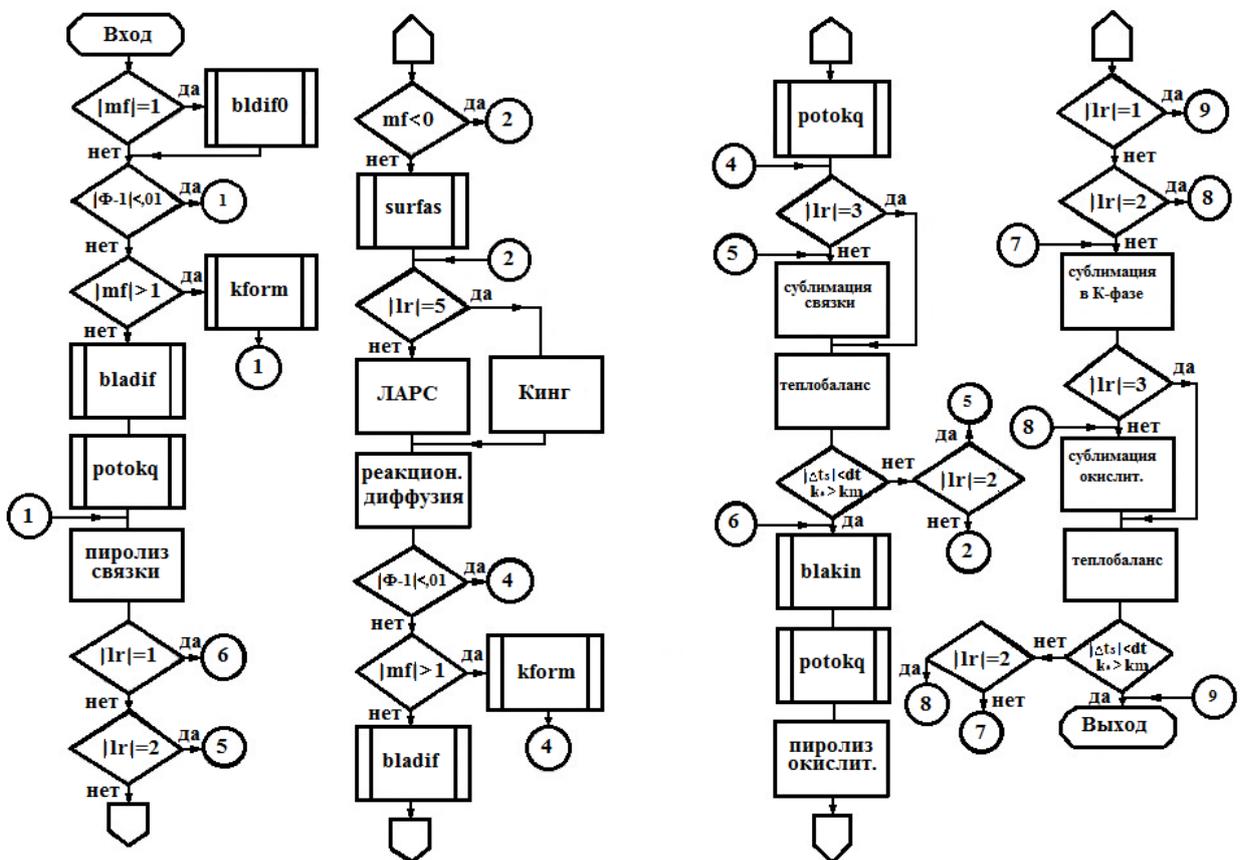


Рис. 7.13. Блок-схема модуля «krona»

Если расчет ведется с учетом подповерхностных реакций, модуль «surfаs» рассчитывает глубину разложения компонентов в конденсированной фазе. Модуль «kronа» включен в итерационный процесс по расчету линейных скоростей горения окислителя и связующего. В каждой итерации программа «реакционная диффузия» находит глубину разложения окислителя, а «теплобаланс» из уравнения теплового баланса рассчитывает температуру поверхности конденсированной фазы. Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока скорости не совпадут с точностью до одного процента или до определенного количества итераций *km*.

Рассмотренный в разделе алгоритм позволяет произвести расчет параметров горения монодисперсного состава. Составленный пакет программ объединяет множество вариантов расчета в зависимости от количества учитываемых локальных соотношений окислитель/связующее, степени аппроксимации диффузионных пламён, числа источников и стоков тепла в конденсированной фазе топлива, способа усреднения расчетных параметров горения. Необходимо разработать какие-нибудь критерии для выбора наиболее эффективного и целесообразного способа нахождения параметров горения.

Таблица 7.5

Входные параметры программы STATIST

№	Название	Обозн.	Значение	Размерность
Характеристики окислителя				
1	Общее тепловыделение при горении окислителя	Qаро	$2.36 \cdot 10^6$	Дж/кг
2	Удельное тепловыделение при пиролизе	Qрок	$5.50 \cdot 10^5$	Дж/кг
3	Удельное тепловыделение при сублимации	Qсок	$-5.50 \cdot 10^4$	Дж/кг
4	Энергия активации для газофазных реакций	Eар	$1.20 \cdot 10^4$	Дж/моль
5	Энергия активации процесса пиролиза	Eсок	$4.50 \cdot 10^4$	Дж/моль
6	Теплота сублимации	Hсок	$2.95 \cdot 10^4$	Дж/моль
7	Предэкспонент для газофазных реакций	Vкок	$9.00 \cdot 10^4$	с^{-1}
8	Предэкспонент пиролиза	Vрок	$1.96 \cdot 10^7$	с^{-1}
9	Предэкспонент скорости сублимации	Vсок	$4.45 \cdot 10^6$	$\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$
10	Максимальная температура монопламени	Tаро	1400	К
11	Отношение молей, образующихся после разложения окислителя, при пиролизе и сублимации	$z'ок$	0.450	
12	Показатель давления в формуле отхода монопламени	delt	1.800	

№	Название	Обозн.	Значение	Размерность
13	Плотность конденсированной фазы	Рокок	1725	кг/м ³
Характеристики связующего				
14	Удельное тепловыделение при пиролизе связки	Qрсв	0.00	Дж/кг
15	Удельное тепловыделение при сублимации	Qссв	-1.00*10 ⁴	Дж/кг
16	Энергия активации процесса пиролиза	Есв	1.00*10 ⁴	Дж/моль
17	Теплота сублимации	Нссв	1.65*10 ⁴	Дж/моль
18	Предэкспонент пиролиза	Врсв	4.35*10 ⁶	с ⁻¹
19	Предэкспонент скорости сублимации	Вссв	1.50*10 ⁶	с ⁻¹
20	Отношение молей, образующихся после разложения связки, при пиролизе и сублимации	z'св	0.500	
21	Плотность конденсированной фазы	Роксв	1270	кг/м ³
Характеристики топлива				
22	Общее тепловыделение в волне горения топлива стехиометрического состава	Qfдо	3.26*10 ⁶	Дж/кг
23	Максимальная температура горения диффузионного пламени	Tfдо	2900	К
24	Произведение плотности и коэффициента диффузии в газовой фазе	Psio	2.25*10 ⁻⁵	кг/(м*с)
25	Коэффициент теплопроводности газовой фазы	blmd	0.4190	Вт/(м*К)
26	Коэффициент температуропроводности конденсированной фазы	at	2.00*10 ⁻⁷	м ² /с
27	Удельная теплоемкость: а) конденсированной, б) газовой фазы, в) при изобарном процессе	ск сг ср	1254 1254 1254	Дж/(кг*К) Дж/(кг*К) Дж/(кг*К)
28	Стехиометрическое отношение горючее/окислитель	bnct	0.230	
29	Объемная доля окислителя	v0	0.600	
30	Диаметр частиц окислителя	d0	2.00*10 ⁻⁴	м
31	Начальная температура	To	300	К
32	Давление окружающей среды	p	1.00*10 ⁶	Па
Нулевое приближение расчетных параметров				
	Температура поверхности	Tso	1200	К
	Линейная скорость горения	ukf	2.40*10 ⁻³	м/с
	Массовая скорость горения	bmok	3.00	кг/(м ² *с)

Таблица 7.6

Параметры расчетных осей ($D_0 = 1$)

№ оси табл. 4.1	Расчетный номер			α град	β град	φ_m град	p_n вероят- ность	Примечания
	гипер.	окруж.	оба					
1	1	11	21	0	35.264	30 60	0.0549	$h = 0 \div 0.5$ $h > \sqrt{2/3} * d$
2	2	12	22	45	0	45	0.0811	$h = 0 \div 0.5$
3	3	13	23	0	0	90	0.1875	$h = 0 \div 0.5$
4	4	14	24	0	54.736	180	0.3125	$h = 0 \div 0.5$
5	5	15	25	0	19.471	180	0.0329	$h = -0.5 \div 0.5$
6	6	16	26	60	35.264	180	0.0811	$h = -0.5 \div 0.5$
7	7	17	27	0	54.736	180	0.0625	$h = -0.5 \div 0.5$
8	8	18	28	60	70.529	180	0.0625	$h = -0.5 \div 0.5$
9	9	19	29	19.107	28.126	360	0.1250	$h = -0.5 \div 0.5$

Таблица 7.7

Локальные площади окислителя и связующего ($S \cdot 10^{-4}$ мкм²)
для частиц диаметром 200 мкм

№ п/п	$S_{ок}$	S_T $v_0 = 0.5606$	S_T $v_0 = 0.7016$	S_T Кинга	Примечания по Кингу
1,23	0.07	0.45	0.30	0.26	
2,22	0.61	1.31	0.94	2.08	$S_2 = S_{12}/2$
3,21	1.09	2.09	1.48	3.90	$S_1 + S_2 = S_{12}$
4,20	1.52	2.96	2.09	4.16	
5,19	1.90	3.72	2.69	4.16	
6,18	2.23	4.83	3.22	4.16	
7,17	2.51	4.83	3.88	4.16	
8,16	2.74	4.83	4.16	4.16	
9,15	2.91	4.83	4.16	4.16	
10,14	3.04	4.83	4.16	4.16	
11,13	3.12	4.83	4.16	4.16	
12	3.14	4.83	4.16	4.16	
среднее	2.03	3.64	2.90		

7.3. Результаты расчета скорости горения

Выше описан общий подход, предлагаемый в настоящей работе для моделирования процесса горения монодисперсного топлива. Записана замкнутая система уравнений для расчета скорости горения.

По разработанному алгоритму произведен предварительный расчет скорости горения и некоторых других параметров горения (всего рас-

считывается 21 параметр). Особо оценивался учет предлагаемого локального анизотропного распределения связующего (ЛАРС) на процесс горения, на локальные значения параметров горения на элементарных площадках поверхности топлива. В рамках поставленной задачи о влиянии ЛАРС информативны не абсолютные значения расчетных параметров, а их относительные величины, т. е. отношения локальных параметров к усредненным в целом по топливу соответствующим параметрам. Некоторые итоги расчета приведены в табл. 7.8 и на рис. 7.14 и 7.15.

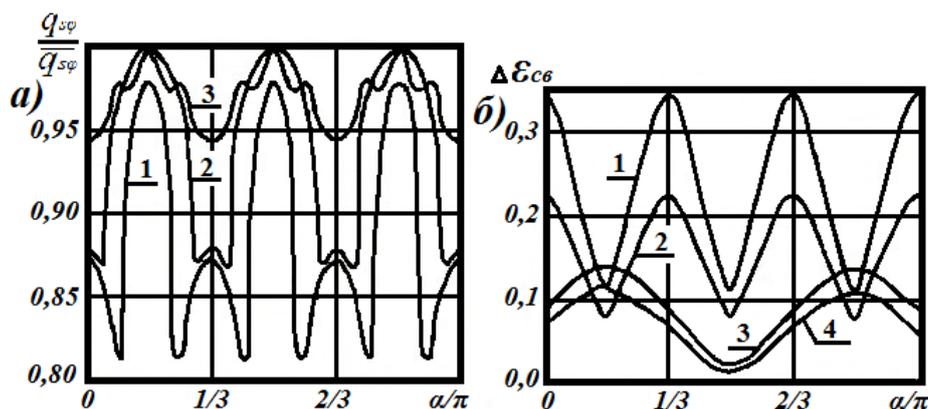


Рис. 7.14. Локальные параметры горения:

- а) поток тепла в конденсированную фазу окислителя ($h/D_0=0,5$),
 1. $D_0 = 50$ мкм; $D_0 = 100$ мкм: 2. $T_s = 900$ К; 3. $T_s = 700$ К;
 б) степень разложения связующего в конденсированной фазе:
 $D_0 = 100$ мкм: $\frac{h}{D_0}$: 1. $-0,5$; 3. $-0,0067$;
 $D_0 = 50$ мкм: $\frac{h}{D_0}$: 1. $-0,5$; 3. $-0,0067$

Как было показано выше, в настоящей работе соотношения основных компонентов топлива существенно изменяются. Они вызывают изменения локальных характеристик пламени. Согласно рис. 7.14 тепловые потоки из газовой фазы в конденсированную могут отличаться друг от друга до 20%, линейные скорости горения – до 10% (см. рис. 7.15). При выгорании зерна окислителя локальные скорости существенно изменяются, эти изменения достигают 30% от средней скорости горения, что видно по кривым 1 и 1а на рис. 7.15. Дисперсность окислителя влияет на процесс горения на микроуровне, в этом убеждают кривые 1 и 2 на обоих рисунках. Уменьшение диаметра частиц окислителя ведет к уменьшению различия (до 13%) удельных тепловых потоков из газовой фазы и их относительному увеличению, что вызывает сглаживание и небольшой рост локальных скоростей горения.

На первом этапе расчета скорости горения температура поверхности топлива задавалась, и она не уточнялась в ходе итерационных

вычислений. Рис. 7.14 и 7.15 показывают, что уменьшение температуры поверхности с 900 до 700 К из-за увеличения пребывания топлива в волне горения скорости горения по сечению образца выравниваются (кривая 3), тепловые потоки отличаются не более чем на 6%. Эти расчеты показывают влияние локальных соотношений окислителя и горючего на процесс выгорания топлива на микроуровне.

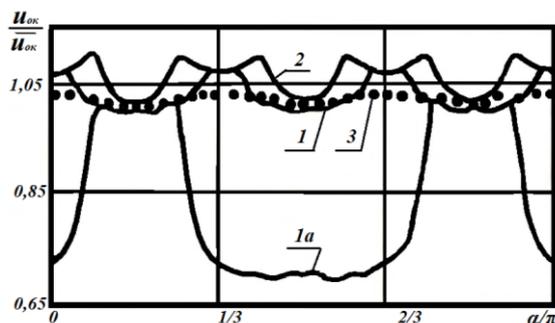


Рис. 7.15. Локальные скорости горения окислителя:

$D_0 = 100 \text{ мкм}; \frac{h}{D_0} = 0.5; 2. D_0 = 50 \text{ мкм}; T_s = 900 \text{ К};$

$1a. D_0 = 100 \text{ мкм}; \frac{h}{D_0} = 0.067; 3. D_0 = 100 \text{ мкм}; T_s = 700 \text{ К}$

Таблица 7.8

Влияние локального распределения связующего на процесс горения

Изменение входной величины	Расчетные параметры горения			
	$U_{ок}/\overline{U_{ок}}$	$U_{св}/\overline{U_{св}}$	$Q_{сок}/\overline{Q_{сок}}$	$Q_{свс}/\overline{Q_{свс}}$
стандарт	0.692	0.672	0.871	0.193
	1.072	40.13	2.084	2.215
$D_0 = 50 \text{ мкм}$	0.654	0.885	0.796	0.109
	1.121	57.63	2.338	1.276
$T_s = 800 \text{ К}$	0.725	0.722	0.939	0.263
	1.032	170.9	1.903	1.921
$T_s = 700 \text{ К}$	0.727	0.725	0.941	0.267
	1.031	555.5	1.894	1.902
$p = 10^6 \text{ Па}$	0.706	0.671	0.871	0.207
	1.072	40.15	2.007	2.222
$p = 2 * 10^6 \text{ Па}$	0.706	0.671	0.871	0.207
	1.072	40.15	2.026	2.222
Стандартный расчет: $D_0 = 100 \text{ мкм}, T_s = 900 \text{ К}, p = 10^6 \text{ Па}$ $\overline{U_{ок}} = 14 \text{ мм/с}; \overline{U_{св}} = 18 \text{ мм/с}$				

Расчеты средней линейной скорости горения, произведенные для смесевых систем на основе перхлората аммония с размерами частиц 1,2 мкм и 160 мкм с содержанием окислителя 70 и 80% по массе,

приведены на рис. 7.16 и в табл. 7.9. Горючесвязующим взят бутилкаучук. Получено хорошее совпадение с экспериментально измеренными скоростями горения (обозначены точками на рис. 7.16), приведенными в работах [35, 115, 247].

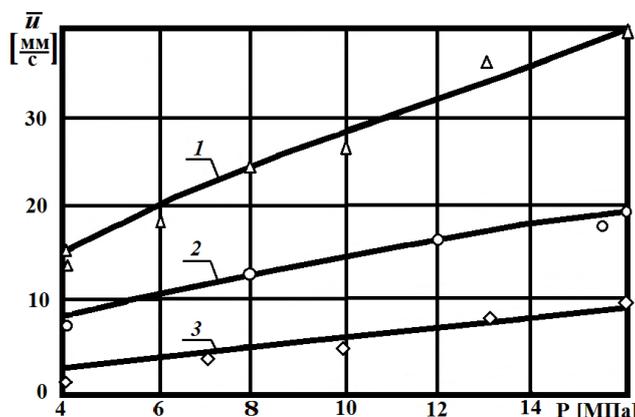


Рис. 7.16. Расчетные средние скорости горения:
1 – 80% ПХА 1,2 мкм; 2 – 80% ПХА 160 мкм; 3 – 70% ПХА 2,2 мкм

Следует отметить, что при расчете скорости горения с ультрадисперсным перхлоратом (УДП) с содержанием 70% окислителя пришлось отказаться от комбинированного пламени над окислителем, так как в этом случае из-за малого отхода монопламени окислителя от поверхности топлива (менее микрона) получается очень большая скорость горения. Поэтому выдвинуто предположение, что при больших количествах связующего происходит разбавление продуктов пиролиза ПХА холодными продуктами распада ГСВ и реализуется только одно диффузионное пламя. Это подтверждается также тем, что условие сходимости счета в ходе итераций для комбинированного пламени выполняется тогда, когда линейная скорость горения ПХА более чем на порядок больше, чем у ГСВ, что нереально. При 80% массовой доли окислителя гипотеза о наличии комбинированного пламени дает хорошие результаты.

Таблица 7.9

Результаты расчета средней скорости горения
монофракционного состава [мм/с]

Массовая доля	Диаметр частиц	Давление [МПа]			
		4	8	12	16
70% ПХА	1,2 мкм	3,29	4,31	6,36	8,0
80% ПХА	1,2 мкм	17,2	24,0	31,2	39,1
80% ПХА	160 мкм	9,06	12,8	16,5	17,7

Из анализа результатов расчета следует, что повышение скорости горения с увеличением давления происходит вследствие увеличения потока тепла из газовой фазы и тепла, выделяемого при распаде конденсированной фазы.

В рассматриваемом интервале давлений ($4 \div 16$ МПа) поток тепла увеличивается в три раза, а экзoeffект распада – на порядок. Это подтверждает предположение об определяющей роли конденсированной фазы в формировании величины скорости горения смесового топлива.

Значительное уменьшение скорости горения с уменьшением дисперсности окислителя (160 мкм) вызвано увеличением эффективной высоты диффузионного пламени и сменой кинетических параметров разложения перхлората аммония.

При хорошем совпадении в целом эксперимента и теоретических расчетов замечена несколько более сильная зависимость скорости горения от температуры в эксперименте с УДП, чем теоретически рассчитанная. Это объясняется тем, что при расчете не учитывается первичное пламя, которое усиливает эту зависимость. Однако при введении первичного пламени в существующих моделях кинетические параметры пламени просто подбираются ввиду отсутствия экспериментальных данных, что приводит к произволу и подгонке результатов. Дальнейшее развитие модели требует расчета эффективных кинетических параметров первичного пламени с использованием данных по кинетике элементарных реакций.

Расхождение с данными М. Кинга [247], А. П. Глазковой [35] и С. М. Мурашова [115] не превышает $15 \div 25\%$. У М. Кинга для монофракционного состава смесовой системы с размерами окислителя в 200 мкм при 6,6 атм замерена скорость горения 2,5 мм/с, а при 100 атм – 11 мм/с. Расчеты дают значение средней скорости горения порядка 5 мм/с при 20 атм (или массовая скорость $0,77$ г/(см²с)). Согласно данным А. П. Глазковой, рассчитанные для 20 атм по экспериментальным уравнениям зависимости скорости от давления, стехиометрические смеси ПХА с о-фенилендиамином горят со скоростью $0,67$ г/(см²с), а смесь с парафином имеет массовую скорость $0,86$ г/(см²с). В работе [115] при повышенных давлениях (200 атм) получена скорость горения 9,5 мм/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сражение выигрывает тот, кто твердо решил его выиграть.

Л. Н. Толстой

В соответствии с названием работы в монографии исследована микроструктура смесового ракетного топлива с применением физического моделирования макрокинетических процессов, происходящих в волне горения. В работе не рассматривается химическая структура пламени, не рассматриваются элементарные стадии химических реакций при горении топлив. Исследуются физические явления переноса внутри тепловой волны.

Рассмотрен новый подход к процессу горения смесового твердого ракетного топлива, в рамках которого обоснована необходимость создания модели горения с учетом локального анизотропного распределения связующего (ЛАРС) около зерна окислителя. В модели учитывается взаимодействие соседних частиц окислителя в элементарной ячейке топлива, состоящей из тринадцати зерен окислителя, расположенных в ближнем порядке, который соответствует плотнейшим кристаллическим структурам – кубической гранцентрированной и гексагональной.

Произведен расчет границы раздела связующего между соседними сечениями частиц окислителя по объему и на поверхности топлива при произвольной ориентации элементарной ячейки относительно вектора скорости горения. Рассчитаны локальные анизотропные распределения связующего (ЛАРС) около круговых сечений окислителя в виде «звездочек» горючего, границы которых представляют собой части окружностей и гипербол, обращенных к малым сечениям частиц окислителя. В рамках вероятностного статистического подхода предложена методика расчета среднестатистического сечения смесовой системы. Впервые получено усредненное итоговое сечение системы при произвольной ориентации элементарной ячейки относительно поверхности топлива.

Разработана методика, и изготовлена экспериментальная установка по моделированию и изучению диффузионных пламён, реализующихся при горении смесового твердого ракетного топлива.

Получено совпадение экспериментальной формы диффузионного пламени с теоретическим решением задачи Бурке – Шуманна для «коротких» пламён. Тем самым получено экспериментальное под-

тверждение одного из предположений, используемых при моделировании горения смесового твердого топлива.

Для упрощения расчета тепловых потоков от параболоидного диффузионного пламени произведена его аппроксимация плоской моделью, которая, в отличие от существующих моделей, впервые учитывает влияние массовой скорости горения (а через неё давления и температуры поверхности) и условий диффузии реагентов в газовой фазе на эффективную высоту отхода плоского диффузионного пламени от поверхности топлива.

Изучены макрокинетические закономерности разложения перхлората и нитрата аммония. Выявлено влияние дисперсности и давления на кинетику термораспада окислителей. Исследование двойных смесей нитрата аммония и горючесвязующих показало, что эти компоненты разлагаются независимо друг от друга. Характер термораспада зависит от дисперсности окислителя и природы горючесвязующего. У составов на мелком нитрате аммония дисперсностью менее 50 мкм разложение двухстадийное, пики наблюдаются при 460 К и 480 К при любой массовой доле окислителя. Разложение составов на крупном нитрате дисперсностью 240÷360 мкм одностадийное, пик скорости газовыделения с увеличением содержания окислителя смещается на более высокие температуры.

Экспериментально на микрокалориметре и на хроматографической установке изучена кинетика и тепловые эффекты различных охладителей. Для оценки температурно-временного ресурса топливного блока измерено давление насыщенных паров наименее термостойкого компонента топлива – пластификаторов.

Произведено математическое моделирование процесса горения смесевой системы. В рамках феноменологического подхода с использованием модельного ступенчатого источника тепловыделения рассмотрено распространение одномерной тепловой волны по полубесконечной сплошной среде, наполненной монотопливом. При стационарном режиме распространения тепловой волны показано влияние эффективного порядка ведущей химической реакции на параметры горения.

Для снижения максимальной температуры горения и уменьшения скорости распространения пламени рассмотрено влияние массовой доли и теплофизических свойств инертной добавки на процесс горения. Качественно оценено влияние теплопотерь на характеристики тепловой волны.

Разработана феноменологическая модель горения низкотемпературных медленногорящих топлив. Рассмотрено влияние охладителя, введенного в конденсированную фазу, на процесс горения. Разработан модуль расчета разложения сферической частицы охладителя в конденсированной фазе.

При статистическом подходе произведено математическое моделирование процесса горения смесевой системы, в котором показаны варианты учета локальной анизотропности главных компонентов топлива. ЛАРС позволяет учесть взаимодействие соседних частиц окислителя друг с другом, качественно объяснить стереометрию поверхности погашенных образцов топлива. Предлагаемое распределение учитывается при рассмотрении двухпламенной сложной структуры газовых пламён, потоков тепла от этих пламён отдельно на поверхность окислителя и связующего, явлении реакционной диффузии внутри конденсированной фазы связующего паров окислителя, параллельно протекающих и конкурирующих между собой процессов сублимации и пиролиза компонентов топлива с поверхности раздела фаз.

Изменение локальных соотношений основных компонентов топлива вызывает изменения локальных параметров пламени. Тепловые потоки из газовой фазы в конденсированную отличаются друг от друга до 20%, а локальные скорости горения – до 10%. При выгорании каждого зерна окислителя отклонение локальных скоростей горения может отличаться от средних скоростей на 30%. Уменьшение диаметра частиц окислителя уменьшает различие параметров горения, что сглаживает локальные скорости горения и вызывает их небольшой рост.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев Ю. И., Королев В. П., Кнежицкий В. П. Измерение температур при линейном пиролизе полиметилметакрилата // Горение и взрыв : Материалы Третьего Всесоюзного Симпозиума по горению и взрыву. М. : Наука, 1972. С. 459–463.
2. Амишов В. Р., Березкин В. Б. и др. О роли величины образца в пиролитической газовой хроматографии. Высокомолекулярные соединения. Сер. А. Т. 1. 1969. С. 247–249.
3. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., 1966. 346 с.
4. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М. : Наука, 1981. 280 с.
5. Бабук В. А., Васильев В. А., Свиридов В. В. Моделирование структуры смесового твердого ракетного топлива // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 2. С. 35–40.
6. Барзыкин В. В. Термический анализ реагирующих систем // Тепло-массообмен в процессах горения. Черноголовка, 1980. С. 119–137.
7. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М. : Наука, 1967. 228 с.
8. Бекстед М. В., Дерр Р. А., Прайс К. Ф. Модель горения смесевых твердых ракетных топлив, базирующихся на нескольких типах пламен // Ракетная техника и космонавтика. Т. 8. № 12. 1970. С. 107–117.
9. Бекстед М. В., Маккарти Р. П. Модельные расчеты для смесевых топлив на основе октогена // Ракетная техника и космонавтика. 1982. Т. 20. № 2. С. 115–126.
10. Бекстед М. В. Современный прогресс в моделировании горения твердого топлива // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 6. С. 4–24.
11. Бекстед М. В. Ведущие реакции: в конденсированной или газовой фазе? // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 2. С. 134–136.
12. Беляев Н. М., Рядко А. А. Методы теории теплопроводности. М. : Высш. шк., 1982. 304 с.
13. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. М. : Наука, 1966. 215 с.
14. Березкин В. Г., Алишов В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М. : Наука, 1972. 267 с.
15. Бобров А. С., Зырянов И. А., Фролов В. М. Влияние внешнего электрического поля на диффузионное пламя смесового твердого топлива // Всероссийская научно-техническая конференция «Общество – Наука – Инновации : Сб. материалов. Киров : Изд-во ГОУ ВПО ВятГУ», 2010. Т. 2. С. 292–293.
16. Боггс Т. Д., Дерр Г. Л., Бекстед М. В. Структура поверхности смесевых топлив на основе перхлората аммония // Ракетная техника и космонавтика. 1970. Т. 8. № 2. С. 252–254.
17. Боггс Т. Д. Скорость дефлаграции, структура поверхности и подповерхностного слоя для самодетлагрирующих одиночных кристаллов перхлората аммония // Ракетная техника и космонавтика. 1970. Т. 8. № 5. С. 17–25.

18. Болгарский А. В., Мухачев Г. А., Щукин В. К. Термодинамика и теплопередача. М. : Высш. шк., 1975. 495 с.
19. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М. : Мир, 1983. 360 с.
20. Быков В. И. О планировании вычислительного эксперимента в теории горения // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 3. С. 46–50.
21. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М. : Физматгиз, 1963. 708 с.
22. Ватсон Г. Н. Теория бесселевых функций : Пер. с англ. М., 1949. 799 с.
23. Введение в технологию энергонасыщенных материалов / Д. И. Дементьева и др. Бийск : Изд-во Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова, 2009. 254 с.
24. Вейль Г. Симметрия : Пер. с англ. / Под ред. Б. А. Розенфельда. 3-е изд. М. : Изд-во ЛКИ, 2007. 192 с.
25. Веноград Г., Шиннер. Горение перхлората аммония – некоторые отрицательные выводы // Ракетная техника и космонавтика. 1968. Т. 6. № 5. С. 251–252.
26. Вернекер, Кишоре К., Мохан. Зависимость скорости горения от скорости термического разложения твердых топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1975. Т. 13. № 10. С. 187–188.
27. Веше Р., Веноград Г. Расчет скорости горения твердого топлива по кинетике разложения конденсированной фазы // Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Новосибирск : Наука, 1970. С. 211–231.
28. Вильямс Ф. А. Теория горения. М. : Наука, 1971. 616 с.
29. Веницкий А. М. Ракетные двигатели на твердом топливе. М. : Машиностроение, 1973. 348 с.
30. Влияние поверхностно-активных веществ и минеральных добавок на гигроскопичность и слеживаемость аммиачной селитры / В. Максимов и др. // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 4. 1967. С. 96–101.
31. Ворохобин И. С. Технология окислителя энергетических конденсированных систем на основе нитрата аммония с добавками калиевых солей : Дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2014. 161 с.
32. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М. : Химия, 1973. С. 314–317.
33. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М. : Мир, 1972. 238 с.
34. Германс К. Е. Модель горения смесового ракетного топлива, учитывающего гетерогенность на поверхности и генерацию тепла // Ракетная техника и космонавтика. 1966. Т. 4. № 9. С. 160–171.
35. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. М. : Наука, 1976. 264 с.
36. Глотов О. Г. Трехмерное моделирование структуры и процесса горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 3. С. 130–134.

37. Годьберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М. : Химия, 1974. 375 с.
38. Гончаров Е. П., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. Термическое разложение конденсированных систем при повышенных температурах // Горение и взрыв. Материалы Третьего всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М. : Наука, 1972. С. 765–770.
39. Горбенко Т. И. Закономерности горения высокоэнергетических гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий, в широком диапазоне давлений : Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2007. 141 с.
40. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе / В. П. Синдицкий и др. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 1. С. 89–109.
41. Горский В. Г. Планирование кинетических экспериментов. М. : Наука, 1984. 254 с.
42. Гришин А. М., Сеницын С. П. Теория пиролиза композиционных полимерных материалов // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 6. С. 67–79.
43. Гусаченко Л. К. Об использовании решения Бурке-Шуманна для диффузионного пламени при описании горения конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. № 2. С. 41–45.
44. Гусаченко Л. К., 1985. Зарко В. Е. Анализ современных моделей стационарного горения смесевых твердых топлив // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 6. С. 3–15.
45. Гусаченко Л. К. Эффект диффузионного теплового размывания неоднородностей в газовой фазе гетерогенных конденсированных систем // Структура газофазных пламен : Материалы Международного семинара по структуре газофазных пламен. Новосибирск, июль 27–31, 1986, часть 1 / Под ред. профессора В. К. Баева; АН СССР СО ИТПМ. Новосибирск, 1988. С. 121–127.
46. Гуссерль Э., Разеев Д. Н. В сетях феноменологии. Основные проблемы феноменологии. СПб., 2004. 458 с.
47. Гуссерль Э. Логические исследования. Исследования по феноменологии и теории познания. М. : Академический проект, 2011. 256 с.
48. Даниэль Ф., Олберти Р. Физическая химия. М. : Мир, 1978. С. 580–582.
49. Двухзонная модель горения смесевого твердого топлива с охладителями / В. А. Струнин и др. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 3. С. 84–94.
50. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных и химических реакций. М. : Высш. шк., 1978. 367 с.
51. Джейкобс В. М., Уайтер Х. М. Разложение и горение перхлората аммония // Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Новосибирск : Наука, СО, 1970. С. 7–141.
52. Димитриенко Ю. И., Димитриенко И. Д. Численное моделирование процессов горения смесевых твердых топлив // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2001. № 2. С. 9–22.
53. Димитров В. И. Кинетика и механизм превращения в быстропротекающих процессах : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 1981. 38 с.

54. Дмитриев В. И. Простая кинетика. Новосибирск : Наука, 1982. 380 с.
55. Дюнзе М. Ф., Жимолохин В. Г. Ракетные двигатели твердого топлива для космических систем. М. : Машиностроение, 1982. 260 с.
56. Ермолин Н. В. Численное моделирование химических процессов в пламенах. газофазных и конденсированных систем : Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2007. 453 с.
57. Ершов А. П. Газодинамика клеточных автоматов (обзор) // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 1. С. 107–117.
58. Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. Л. : Наука, 1978. 108 с.
59. Зарко В. Е. Поиск путей создания высокоэнергетических материалов на основе полиазотистых соединений (обзор) // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 2. С. 3–16.
60. Зельдович Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. Вып. 1. С. 159–169.
61. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1942. Т. 12. Вып. 11–12. С. 498–524.
62. Зенин А. А., Финяков С. В. Физические и физико-математические модели горения конденсированных веществ // ИХФ РАН, ВИНТИ РАН. № 572-В2008 02.07.2008.
63. Зырянов И. А., Решетников С. М., Фролов В. М. Учет влияния электростатического поля в модели Бурке-Шуманна // XVII Туполевские чтения : Международная научная конференция: Сборник материалов 25–28 мая 2009 г. Т. 2, Казань, 2009. С. 233–235.
64. Ильин В. А., Позняк Э. Г. Аналитическая геометрия. М. : Наука, 1971. 232 с.
65. Ингибиторы горения полимеров, сажеобразование и излучение / П. Е. Махаринский и др. // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции «Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов». Волгоград, 1983. С. 25.
66. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе / Под редакцией М. Саммерфилда. М. : Изд-во иностр. лит., 1963. 440 с.
67. Исследование распределения температуры при горении перхлората аммония / В. К. Бобылев и др. // Журнал прик. механики и технич. физики. 1964. № 3. С. 154–156.
68. Исследование механизма горения топлив с теплопроводящими элементами / Б. М. Зуев и др. // Хим. физ. процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Материалы 6-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Алма-Ата, 1980. С. 115–117.
69. Исследование структуры пламени смесевых топлив на основе нитраминов и глицидилазидполимера методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии при давлении 1 МПа / Е. Н. Волков и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 6. С. 48–57.
70. Истратов А. Г., Либрович В. Б. Об устойчивости горения пороха // ПМТФ. 1964. № 5. С. 38–43.

71. Калиткин Н. Н. Численные методы. М. : Наука, 1978. 512 с.
72. Катионная полимеризация. Л.; М. : Мир, 1969. 305 С.
73. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М.; Л. : Госэнергоиздат, 1963. 560 с.
74. Кишоре К., Вернекер, Наир. Реакции в конденсированной фазе при горении твердых ракетных топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1975. Т. 13. № 9. С. 127–129.
75. Кишоре К., Вернекер и др. Изучение механизма термического разложения и горения смесевых ракетных топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1977. Т. 15. № 1. С. 130-131.
76. Кишоре К. Модели горения смесевых твердых ракетных топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1979. Т. 17. № 11. С. 78–90.
77. Клякин Г. Ф., Таранушин В. А. Фазовая стабилизация нитрата аммония трехкомпонентными системами неорганических добавок // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем / Кубанский государственный технологический университет. Краснодар, 2007. № 5. 13 с.
78. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М. : Наука, 1974. 558 с.
79. Корн Т., Корн Т. Справочник по математике. М. : Наука, 1984. 831 с.
80. Коробейничев С. П., Карпенко Ю. Я. Изучение кинетики и механизма сублимации перхлората аммония с помощью масс-спектрометрического термического анализа // Известия АН СССР. Серия химическая. 1971. № 7. С. 1557–1559.
81. Коробейничев О. П., Палецкий А. А., Волков Е. Н. Структура пламени и химия горения энергетических материалов // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 4. С. 34–59.
82. Коэн Н. С., Флеминг Р., Дерр Р. Л Роль связующих веществ в горении твердых топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1974. Т. 12. № 2. С. 108–117.
83. Коэн Н. С. Обзор моделей горения смесевых твердых ракетных топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1980. Т. 18. № 4. С. 186–209.
84. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Ревцало. М. : Химия, 1974. 200 с.
85. Крыжановский В. Н. Развитие теории горения газов (обзор) // Промышленная теплотехника. 1990. Т. 12. № 1. С. 68–82.
86. Крыжановский В. Н. Совершенствование сжигания газа и жидкого топлива (обзор) // Промышленная теплотехника. 1990. Т. 12. № 3. С. 65–83.
87. Ксандуполо Г. И., Дубинин В. В. Химия газофазного горения. М. : Химия, 1987. 240 с.
88. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, Нерелятивистская теория (Серия: Теоретическая физика, т. III). М. : Наука, 1974. 752 с.
89. Лесникович А. И., Левчин С. В., Гусев В. Г. Влияние магнитного поля на скорость горения составов, содержащих ферромагнитные добавки // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18. № 3. С. 68–70.

90. Липанов А. М. Физико-химическая и математическая модели горения смесевых твердых топлив // Препринт ИПМ УрО РАН. Ижевск, 2007. 112 с.
91. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М. : Иностранная литература, 1948. 446 с.
92. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М. : Высш. шк., 1967. 600 с.
93. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М. : Мир, 1967. 328 с.
94. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М. : Мир, 1970. 277 с.
95. Мальков Ю. Е., Бакин А. И., Израилит И. С. Исследование кинетики разложения простых полиэфиров и жидких каучуков // Высокомолекулярные соединения. Сер. Ф. 1974. Т. 16. № 12. С. 2738–2750.
96. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. М. : Химия, 1977. 320 с.
97. Манелис Г. Б., Рубцов Ю. И., Раевский А. В. Механизм термического разложения неорганических окислителей // Физика горения и взрыва. 1970. № 1. С. 3–11.
98. Манелис Г. Б., Струнин В. А. Механизм и элементарная теория смесевых твердых топлив. Черноголовка : Препринт, 1975. 22 с.
99. Марголин А. Д. Современное состояние и некоторые задачи теории горения конденсированных систем // Горение и взрыв : Материалы Третьего всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М. : Наука, 1972. С. 5–14.
100. Маршаков В. Н., Мелик-Гаймаков Г. В. Очагово-ячеистая структура волны горения перхлората аммония // Химическая физика. 2009. Т. 28. № 12. С. 45–51.
101. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович и др. М. : Наука, 1980. 480 с.
102. Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Абрамова Л. Т. Термографический метод исследования кинетики тепловыделения // Журнал физической химии. 1967. Т. 41. № 1. С. 179–184.
103. Мержанов А. Г. Теория стационарного гомогенного горения конденсированных веществ. Черноголовка : Препринт, 1968. 143 с.
104. Мержанов А. Г. Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. № 1. С. 4–36.
105. Мержанов А. Г., Штейнберг А. С., Гончаров Е. Н. Об особенностях высокотемпературного разложения перхлората аммония и гетерогенных систем на его основе // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. № 2. С. 186–191.
106. Мержанов А. Г. Тепловая волна в химии // Теплообмен в процессах горения. Черноголовка, 1980. 360 с.
107. Мержанов А. Г., Быков В. И. Об адекватности экспериментальных и теоретических моделей процесса горения // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 5. С. 65–70.
108. Методологические основы изучения кинетики химических реакций в условиях программированного нагрева / А. Г. Мержанов и др. Черноголовка : Препринт. ОИХФ АН СССР, 1979. 39 с.

109. Механизм горения топлив на перхлорате аммония / М. Саммерфильд и др. // Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М. : ИЛ, 1963. С. 104–129.
110. Механизм и закономерности горения смесевых твердых топлив с охладителями / В. А. Струнин и др. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 6. С. 51–60.
111. Механизм термического разложения перхлората аммония / Под ред. Г. Б. Манелиса. Черноголовка : ИХФ АН СССР, 1981. 132 с.
112. Миниович М. А. Производство аммиачной селитры. М. : Химия, 1974. 240 с.
113. Михельсон В. А. Собрание сочинений. М. : Новый агроном, 1930. Т. 1.
114. Моделирование процесса горения твердых топлив / Л. К. Гусаченко и др. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1985. 112 с.
115. Мурашов С. М., Афанасьев Г. Т., Посшнов С. И. Исследование кинетики тепловыделения перхлората аммония при высоких температурах и давлениях методом зажигания // ВКН. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980. С. 21–24.
116. Нахбар В. Теоретическое изучение горения многослойных твердых топлив. М. : ИЛ, 1963. С. 145–157.
117. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М. : АН СССР, 1961. 395 с.
118. Николаева Ю. Н. Разработка и совершенствование простейших аммиачно-селитренных взрывчатых веществ на базе термоанализа. : Дис. ... канд. техн. наук. СПб., 1999. 129 с.
119. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе. ДАН СССР. 1961. Т. 141. № 1. С. 151–153.
120. Новожилов Б. В. Критерий устойчивости стационарного режима горения пороха // ПМТФ. 1965. № 4. 157 с.
121. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М. : Наука, 1973. 176 с.
122. Новые направления в области создания современных энергетических полимеров (обзор) / Д. М. Бадгужар и др. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 4. С. 3–22.
123. Новые пластификаторы для энергонасыщенных материалов. / А. С. Ермаков и др. // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 5. С. 204–211.
124. Новые сверхмощные энергетические материалы / М. Б. Талавар и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 3. С. 29–45.
125. Новые тенденции в области создания перспективных высокоэнергетических материалов / М. Б. Талавар и др. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 1. С. 72–85.
126. О профилях температур при горении перхлората аммония / В. К. Бобылев и др. // Физическая химия. ДАН СССР. 1963. Т. 151. № 3. С. 604–607.
127. Орлов В. Н. Исследование высокотемпературной кинетики процессов, протекающих при горении перхлората аммония и смесевых систем на его

основе : Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск : Институт хим. кинетики и горения СО АН СССР, 1983. 268 с.

128. Орлов А. И. Прикладная статистика : Учебник. М. : Экзамен, 2006. 671 с.

129. Особенности горения энергетических конденсированных систем / Г. Я. Павловец и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2006. Т. 8. № 1. С. 53–58.

130. Пазин М. Е. Технология минеральных солей. Л. : Госхимиздат. 1961. С. 766–846.

131. Пестерев А. В. Влияние компонентного состава на характеристики горения высокоэнергетических материалов : Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2012. 148 с.

132. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М. : Мир, 1967. 260 с.

133. Полимерные связующие энергетических конденсированных систем / В. В. Бестужева и др. // Известия Санкт-Петербургского гос. технол. института (технологического университета). 2013. Т. 21. С. 93–101.

134. Попок В. Н. Разработка полимерных металлизированных композитов на основе нитрата аммония : Дис. ... канд. техн. наук. Бийск, 2010. 154 с.

135. Попок В. Н. Влияние добавок на скорость горения нитратных высокоэнергетических компонентов при атмосферном давлении // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37. № 3. С. 57–62.

136. Попок В. Н. Сокристаллизаты на основе нитрата аммония // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 7. С. 86–92.

137. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процессов горения и детонации. М. : Наука, 1969. 390 с.

138. Предварительные рекомендации по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии. Газовая хроматография : Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге. М. : Мир, 1964. 547 с.

139. Приборы для исследования макрокинетики высокотемпературного разложения конденсированных веществ методом линейного пиролиза / О. А. Кочетков и др. // Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Л. : ГИПХ, 1974. С. 171–178.

140. Процессы горения топлив в РДТТ. Итоги науки и техники. Авиационные и ракетные двигатели. Т. 1. М. : ВИНТИ, 1974. 217 с.

141. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М. : Мир, 1983. 480 с.

142. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л. : Химия, 1977. 376 с.

143. Раевский А. В., Манелис Г. Б. Особенности развития реакционных центров при термическом распаде перхлората аммония // Горение и взрыв : Материалы Четвертого всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М. : Наука, 1975. С. 614–618.

144. Райл Л., Левис Ф. Новое в методах исследования полимеров. М. : Мир, 1968. 253 с.

145. Расчет формы диффузионного пламени по модели Бурке-Шуманна / С. М. Решетников и др. // Межвузовский сборник «Горение и газодинамика в авиационных двигателях». Казань : КАИ, 1990. С. 14–20.
146. Рашковский С. А. Структура гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 5. С. 65–74.
147. Рашковский С. А. Статистическое моделирование процессов горения гетерогенных конденсированных систем : Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 2004. 428 с.
148. Решетников С. М. Высокотемпературное разложение полимерных материалов // Труды КАИ. Казань, 1975. С. 18–24.
149. Решетников С. М., Фролов В. М., Ворончихин С. Г. Теплообмен в цилиндрической реакционно-способной системе при внешнем нагреве // Межвузовский сборник «Тепло-массообмен в ДЛА». Казань : КАИ, 1982. С. 104–107.
150. Решетников С. М., Фролов В. М. Влияние инертной добавки на горение полимера // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции «Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов». Волгоград : ВПИ, 1983. С. 6.
151. Решетников С. М., Фролов В. М. Горение при вводе инертной добавки в к-фазу // Межвузовский сборник «Тепловые процессы в двигателях и энергоустановках летательных аппаратов». Казань : КАИ, 1984. С. 66–71.
152. Решетников С. М., Фролов В. М. Оценка эффективности действия инертных замедлителей горения // Республиканская конференция «Замедлители горения и создание трудногорючих полимерных материалов». Ижевск : ИМИ, 1984. С. 49–50.
153. Решетников С. М., Фролов В. М. Влияние теплотерь на скорость горения смесевых систем // Межвузовский сборник «Теплообмен и трение в двигателях и энергетических установках летательных аппаратов». Казань : КАИ, 1985. С. 8–13.
154. Решетников С. М., Фролов В. М. Расчет скорости разложения сферической частицы // Теплообмен и трение в двигателях и энергетических установках летательных аппаратов. Казань : КАИ, 1987. С. 98–103.
155. Решетников С. М., Фролов В. М. Учет локального распределения связующего смесевой системы в плоскости горения // Межвузовский сборник «Тепловые процессы в двигателях и энергоустановках летательных аппаратов». Казань : КАИ, 1988. С. 57–62.
156. Решетников С. М., Фролов В. М., Скрыпник Е. А. Изучение термораспада оксалата аммония и расчет его газификации в условиях волны горения // Теплообмен и трение в двигателях и энергетических установках летательных аппаратов / Казан. авиац. ин-т. Казань, 1990. С. 81–85.
157. Решетников С. М., Фролов В. М. Эффективная высота диффузионных пламен в моделях горения СТТ // Межвузовский сборник «Теплообмен и трение в двигателях и энергоустановках летательных аппаратов». Казань : КАИ, 1992. С. 83–91.
158. Решетников С. М., Фролов В. М. Расчет эффективной высоты диффузионного пламени // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 3. С. 35–41.

159. Решетников С. М., Фролов В. М. Расчет структуры смесового топлива // Всероссийская ежегодная научно-техническая конференция «Общество, наука, инновации» НТК-2012 : Сборник материалов. Киров, 2012. С. 1967–1971.
160. Решетников С. М., Фролов В. М. Современные подходы к моделированию процесса горения смесового твердого топлива // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 6. С. 1–25.
161. Решетников С. М., Фролов В. М. Термическое разложение перхлората аммония // Всесоюзная ежегодная научно-практическая конференция «Общество, наука, инновации» НТК-2013. ВятГУ. 2013. Сек. ЭТФ. № 7. С. 1972–1975.
162. Решетников С. М., Фролов В. М. Термическое разложение нитрата аммония // Всесоюзная ежегодная научно-практическая конференция «Общество, наука, инновации» НТК-2013. ВятГУ. 2013. Сек. ЭТФ. № 6. С. 1968–1971.
163. Решетников С. М., Решетников И. С. Анатомия горения. М. : НГСС, 2014. 247 с.
164. Решетников С. М., Фролов В. М. Определение давления насыщенных паров пластификаторов // Всесоюзная ежегодная научно-практическая конференция «Общество, наука, инновации» НТК-2014. ВятГУ. 2014. Сек. Физика и теплотехника. С. 1934–1937.
165. Решетников С. М., Фролов В. М. Усреднение тепловых потоков от диффузионного пламени // ВНТК : Сборник материалов. Киров : ВятГУ, 2016. С. 1786–1790.
166. Решение обратных задач о программированном нагреве реагирующего вещества / В. Т. Гонтковская и др. Черноголовка : Препринт. ОИХР АН СССР, 1986. 26 с.
167. Решение прямой и обратной задачи о программированном нагреве реагирующего вещества. 1. Одностадийные реакции / С. В. Пестриков и др. Черноголовка : Препринт ИХФ АН СССР, 1965. 14 с.
168. Рогачев Е. А. Разработка методов моделирования и исследования структуры и упругих свойств полимерных композиционных материалов с использованием принципов клеточных автоматов : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Омск, 2011. 178 с.
169. Розман Б. Ю. Механизм термического разложения аммиачной селитры // Журнал прикладной химии. 1960. Т. 33. Вып. 5. С. 1052–1059.
170. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Л. : Химия, 1977. 389 с.
171. Самарский А. А. Введение в численные методы. М. : Наука, 1982. 272 с.
172. Сарнер С. Химия ракетных топлив. М. : Мир, 1969. 488 с.
173. Семмонс Г. Д. Изучение горения твердых ракетных топлив динамическим калориметрическим методом // Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Новосибирск : Наука : СО, 1970. С. 142–169.
174. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. 2. М. : Наука, 1975. 551 с.
175. Силантьев Л. И. Твердые ракетные топлива. М. : Оборонгиз, 1964. 80 с.

176. Сквайре Дж. Практическая физика. М. : Мир, 1971. 246 с.
177. Смаль Ф. В., Чулков А. З. Стационарное горение твердых ракетных топлив // Ракетные топлива. М. : Мир, 1975. С. 24–56.
178. Смирнов Л. А., Калабухов Г. В. Создание смесевых твердых топлив. М. : МГАХМ. 1997. 116 С.
179. Смирнов С. П. Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы / Под ред. Б. П. Жукова. М. : Янус-К, 2000. С. 63–64.
180. Смирнов Л. П. Математическое моделирование процессов разложения взрывчатых веществ // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 5. С. 466–483.
181. Спивак С. И. Информативность эксперимента и проблема неединственности решения обратных задач химической кинетики : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Уфа, 1984. 40 с.
182. Стационарное горение разлагающихся и испаряющихся конденсированных веществ / В. А. Струнин и др. // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. С. 3–9.
183. Структура металлизированных смесевых ТРТ и её роль в процессе горения / В. А. Бабук и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2006. Т. 8. № 1. С. 33–45.
184. Струнин В. А., Манелис Г. Б. Влияние газофазных реакций на характеристики горения слоевой системы «сэндвич» // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 3. С. 22–27.
185. Струнин В. А., Манелис Г. Б. Горение СТРТ: механизм, закономерности, регулирование // Шестая Всероссийская конференция «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах (ИСОС-2008)». М. : Военмех, 2008. С. 235–246.
186. Тарасов Л. В. Этот удивительно симметричный мир. М. : Просвещение, 1982. 176 с.
187. Твердые ракетные топлива на основе двойного окислителя, содержащие ультрадисперсный порошок алюминия / Г. В. Сакович и др. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 18–22.
188. Теория горения порохов и взрывчатых веществ. М. : Наука, 1982. 332 с.
189. Теория и техника теплофизического эксперимента: Учебное пособие для вузов / Под ред. Щукина. М. : Энергоиздат, 1985. 390 с.
190. Теплодиффузионная неустойчивость стационарной волны горения // Препринт. Институт химической физики. Черноголовка, 1978. 21 с.
191. Уэндланд У. Термические методы анализа. М. : Мир, 1978. 526 с.
192. Федосов В. А. Оценка погрешности измерения при определении кинетических констант // Журнал прикладной химии. 1982. № 6. С. 1412–1414.
193. Фиалко М. Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1981. 110 с.
194. Филатова Л. Б. Исследование термического разложения нитрата аммония : Дис. ... канд. техн. наук. – М. : МИХМ, 1970. 154 с.
195. Филимонов И. А., Кидин Н. И. Высокотемпературный синтез горением: генерация внутренних и воздействие внешних электромагнитных полей (обзор) // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 6. С. 34–53.

196. Фитцджеральд Р. П., Брюстер М. К. Горение слоевых систем (обзор). 1. Экспериментальные исследования // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 6. С. 95–115.
197. Фитцджеральд Р. П., Брюстер М. К. Горение слоевых систем (обзор). 2. Теоретические исследования // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 1. С. 3–25.
198. Формально-кинетическое описание процесса окисления полимеров / Н. М. Эмануэль и др. // Физическая химия. ДАН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 416–419.
199. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. : Наука, 1967. 491 с.
200. Франк-Каменецкий Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 4-е изд. Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2008. 408 с.
201. Фролов В. М., Решетников С. М. Оценка эффективности действия инертных замедлителей горения // Тезисы докладов республиканской конференции «Замедлители горения и создание труднолетучих полимерных материалов». Ижевск : ИМИ, 1984. С. 49–50.
202. Фролов В. М. Расчет среднестатистического сечения смесевой системы с учетом анизотропного распределения связующего // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 4. С. 36–41.
203. Фролов В. М., Ворончихин С. Г. Объемное распределение компонентов смесевоего топлива // Сборник научных трудов ВятГТУ (№ 2) «Электротехника и энергетика». Киров : ВятГТУ, 1997. С. 179–182.
204. Фролов В. М. Статистический метод описания смесевоего топлива // Сборник материалов научно-технической конференции «Наука-Производство-Технология-Экология» (Наука-Протек-98). Киров : ВятГТУ, 1998. С. 132–133.
205. Фролов В. М. Феноменологический подход к процессу горения // Сборник материалов научно-технической конференции ВятГТУ «Наука-Производство-Технология-Экология». Киров : ВятГТУ, 1999. Т. 3. С. 93–94.
206. Фролов В. М., Бобров А. С., Ворончихин С. Г. Расчет скорости горения монодисперсного топлива // Всероссийская научно-техническая конференция «Общество-Наука-Инновации»: Сборник материалов. Киров : Изд-во ГОУ ВПО «ВятГУ», 2010. Т. 2. С. 294–296.
207. Фролов В. М., Бобров А. С., Овсянников Д. Л. Плоская модель диффузионного пламени // Всероссийская ежегодная научно-практическая конференция «Общество, наука, инновации» НТК-2017 : Сборник материалов. Киров : ФГБОУ ВПО «ВятГУ», 2017. С. 567–571.
208. Фролов В. М., Морозова З. Г. Исследование кинетики разложения охладителей // Сборник статей Российской научно-практической конференции НПК 2018, 2–28 апреля 2018 «Общество, наука, инновации». Киров : ВятГУ, 2018. С. 1238–1242.
209. Фур З. И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах // Журнал физической химии. 1960. Т. XXXIY. № 3. С. 611–617.

210. Фур З. И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах. II // Журнал физической химии. 1960. Т. XXXIY. № 6. С. 1299–1306.
211. Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. К теории теплового распространения фронта химической реакции // Физика горения и взрыва. 1961. № 3. С. 36–46.
212. Хемминг Р. В. Численные методы для научных работников и инженеров. М. : Наука, 1972. 400 с.
213. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва. М. : Изд-во МГУ, 1957. 442 с.
214. Чейкен Р. Ф., Андерсен В. Х. Роль связки при горении смесевых топлив // Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М. : ИЛ, 1963. С. 158–170.
215. Чернов А. Н. Изучение структуры пламен конденсированных систем на основе перхлората аммония и полибутADIенового каучука : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2000. 141 с.
216. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. М. : Metallургия, 1977. 280 с.
217. Шишков А. А., Панин С. Д., Румянцев Б. В. Рабочие процессы в ракетных двигателях твердого топлива : Справочник. М. : Машиностроение, 1989. 240 с.
218. Шпильрайн Э. Э., Шкермонтов В. И. и др. Экспериментальное исследование упругости паров бинарных и тройных систем щелочных металлов. НТО Б631245. М. : ВНЕИЦ ИВТ АН СССР, 1974. С. 175–177.
219. Штейнберг А. С., Соколова Н. А. Линейный пиролиз конденсированных веществ // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 2. С. 448–451.
220. Штейнберг А. С. Линейный пиролиз // Тепломассообмен в процессах горения. Черногoловка, 1980. С. 138–152.
221. Штрале В. К. Некоторые статистические аспекты процесса горения смесевых твердых топлив // Ракетная техника и космонавтика. 1978. Т. 16. № 8. С. 95–102.
222. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М. : Высш. шк., 1974. 400 с.
223. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. М. : Наука, 1968. 232 с.
224. A Model Describing Combustion of Solid-Composite Propellants Containing Ammonium Nitrate / W. H. Andersen, K. W. Bills, E. Mishuck, G. Moe, R. D. Schultz // Combustion and Flame. 1959. № 3. P. 301–318.
225. Adams G. K., Newman B. H., Robins A. B. The Combustion of double-base propellants. London : Butterworths Scient. Publs., 1951. P. 387.
226. Beckstead M. W. A Model for Solid Propellant Combustion / 18th. Intern. Combustion Symp. 1981. P. 175–187.
227. Bennet D. A study of the thermal decomposition of ammonium nitrate using a gas chromatographic technique // J. Appl. Chem. and Biotechnol. 1972. V. 22. № 9. P. 973–982.
228. Burke S. P., Schumann T. E. W. Diffusion Flames // I-II Symp. On Combustion. 1965. P. 2–11.

229. Chaiken R. F., A Thermal Layer Mechanism of Combustion of Solid Composite Propellants: Application to Ammonium Nitrate // *Combustion and Flame*. 1959. № 3. P. 285–300.

230. Cieplinski E. W., Etre L. S., Kolf B und Kemmer G. Pyrolysis-gas chromatography with linealy programmed temperature packed end open tubular cjlumne. The thermal degradation ofplyolefins. *E. Anal. Chem.*, 205, 1964. P. 357–371.

231. Cohen N. S. Analysis of doublefase propellant combustion // *AIAA Pap.* 1981. № 120. 8 pp.

232. Condon J. A., Osborn J. R. The Effect of Oxidizer Particle Size Distribution on the Steady and Nonsteady Combustion of Composite Propellants // *AFRPL-JR-78-17*, Purdue University, Shool of Mechanical Engineering, West Lafanette. Jnd., June 1978.

233. Combustion des different properqols solides / G. Lengelle, A. Bizot, J. Brulard, J. Dutargue, J-C. Godon // *Journus scientoflones paul vieille*. 1989. P. 157–207.

234. Combustion Ware Structures of Ammonium Perchlorate Composite Propellants / N. Kubota et al. // *AIAA Pap.* 1984. № 1435. 7 p.

235. Combustion Ware Structures of Ammonium Perchlorate Composite Propellants / Kubota N. et al. // *Journal of Propulsion and Power*. 1986. V. 2. № 4. P. 296–300.

236. Dadien Armin, u. a. Raketenfesttreibstoffe: Beispiele fur aufgabenspezifische Entwicklunger. New York : Springer-Verk, 1968. VVIII. 805 p. (FhG-Ber. 1984. № 3–4, 8–13).

237. Ed. Kuo Kenneth K., Summerfield Martin. Fundamentals of Solid-Propellant Combustion. New York : AIAA, 1984. 891 p. (Progr. Astronaut. And Aeron. Vol. 90).

238. Fâtu D., Fâtu Sanda, Segal E. Cinetigue des transformations du nitrate ammonium en regime non isothermigue // *Rev. roum. chem.* 1973. V. 18. № 10. P. 1709–1714.

239. Fridman R., Nugent R. G., Rumbel K. E., Scurlock A. C. Deflagration of ammonium pechlorate // 6 th Symposium (Intern.) on. Combustion. Reinhold, 1957. P. 612–619.

240. Friedman R. and Devy J. B. Research in Solid Propellant Combustion // Atlantic Research Corporation, Final Tech. Rept. Contract AF 49(638) – 813. Dec. 1961.

241. Glik R. L., Condon J. F. Statistical Analysis of Polidisperse, Heterogeneous Propellants Combustion: Steady State // 13th JANNAF Comb. Meeting, CPJA 281. 1976. V. 11. P. 313–345.

242. Guiochon G., *Ann. Chimie*. 1960. V. 5. P. 295.

243. Guirao C., Williams F. A. A model for ammonium perchlorate deflagration between 20 and 100 atm // *AJAA Journal*. 1971. V. 9. № 7. P. 1375–1356.

244. Helmy A. M. Investigation of new energetic ingredients for minimum signature propellants // *AIAA Pap.* 1984. № 1434. 13 p.

245. Inami S. H., Rosser W. A., Wise H. Dissociation pressure of ammonium perchlorate // *J. of Physical Chemistry*. 1963. V. 67. № 8. P. 1077–1079.
246. Jacobs P. W. N., Russel-Janes A. Sublimation of ammonium perchlorate // *Journal of Physical Chemistry*. 1968. V. 72. № 1. P. 202–207.
247. King M. K. Model for Steady State Combustion of Unimodal Composite Solid Propellants // *AIAA Paper*, 78–216.
248. Klagar K. Polyurethanes, the Most Versatile binder for solid Composite propellants // *AIAA Pap.* 1984. № 1239. 8 p.
249. Markowitz M. M. and Boryta D. A. *J. Amer. Rocket Soc.* 1962. № 32. P. 1941.
250. Pluikhin B. I. On the Stationary Theory of Heat Balance of Powder and Explosives Condensed – Phases // VII-th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, Williams and Wilkins, Baltimore : Md., 1961. P. 73–785.
251. Ramohalli K., Magiawala K. Perforated porous plate burner to model composite propellant combustion // *AJAA Journal*. 1981. V. 19. № 1. P. 92–93.
252. Ramohalli Kumar N. R. Steady-state burning of composite propellants under zero-flow situation. “*Fundem. Solid – Propellant Combust*”. New York, 1984. P. 409–434, 471–477.
253. Rayne A., Glihin P. Ammonium nitrate // *Chem. Process Engrg.* 1968. V. 49. № 4. P. 65–69.
254. Schulz R. D., Green L., Penner S. S. Studies of the Decomposition Mechanism, Erosive Burning, Sonance and Resonance for Solid Composite Propellants // *Combustion and Propulsion*. New York, 1958. P. 367–420.
255. Strand L. D., Cohen N. S. Porous plate analog burner study of composite solid propellant flame structure // *AJAA Journal*. 1982. V. 20. № 4. P. 569–570.
256. Suttan E. S. From polysulfides to CTPB binders – a major transition in solid propellant binder chemistry // *AIAA Pap.* 1984. № 1236. 10 p.
257. The Gasification of Solid Ammonium Nitrate. / W. H. Andersen, R. W. Bills, A. O. Dekker, E. Mishuck, G. Moe, R. D. Schulz // *Jet Propulsion*. 1958. № 28. P. 831–832.
258. Whittaker A. G., Barham D. C // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 196.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Условные обозначения

- a – коэффициент температуропроводности
 λ – коэффициент теплопроводности
 β – избыток окислителя в диффузионном пламени
 c – линейные соотношения окислитель/(связующее + окислитель)
 b – внешний радиус связующего
 d – расстояние между центрами соседних частиц
 ρ – плотность вещества
 v – объемная доля компонента
 x, y, z, f, c, h – координаты центров частиц окислителя
 Ω – телесный угол
 ρ, φ – полярные координаты
 D – диаметр частиц окислителя
 S – площадь поверхности
 V – объем компонента
 R – радиус частиц
 \dot{m} – массовая скорость горения
 u – линейная скорость горения
 ω – скорость потребления реагентов в химической реакции
 η – высота диффузионного пламени
 η^* – эффективная высота диффузионного пламени
 ζ – радиус диффузионного пламени
 ψ – отношение коэффициента диффузии и линейной скорости
 Φ – массовое отношение горючего и окислителя к их стехиометрическому отношению
 q – тепловой поток от диффузионного пламени
 T – температура
 ε – степень разложения компонента топлива
 P – давление
 Q – тепловой эффект реакции
 H – теплота сублимации
 R – универсальная газовая постоянная
 k_0 – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса
 Φ_m – максимум скорости химической реакции
 E – энергия активации
 D_s – коэффициент диффузии в конденсированной фазе

$k_{\phi n}$ – коэффициент формы пламени
 c – теплоемкость
 η – глубина разложения
 τ, t – время
 L – число Льюиса
 Γ – коэффициент Генри
 Fo – число Фурье
 Bi – число Био

Индексы

O – начальное значение
 \bar{c} – среднестатистическое значение
ок – окислитель
св, f – горючесвязующее
 RPF – «кинетическая» высота диффузионного пламени
 AP – «кинетическая» высота монопламени
 $кин$ – кинетическое пламя
диф, FD – диффузионное пламя
ар – среднее арифметическое значение
кв – среднее квадратичное значение
* – эффективное значение
пр – предельное значение
homo – размер гомонизированной частицы
vm – максимальная объемная доля
т – топливо
 $инд$ – индукционная величина
экс – экспериментальное значение
 $теор$ – теоретическое значение
 $нас$ – насыщенная величина
 $t, тах$ – максимальная величина
 min – минимальная величина
 n – параметр для n -й реакции
 z – порядок реакции
 k, s – конденсированная фаза
 g, q – газовая фаза
 p – постоянное давление
 $кр$ – критическое значение
 $\Phi\Pi$ – форма пламени

АРО – характеристика монопламени окислителя

n, nир – пиролиз

c, суб – сублимация

Сокращения

РДТТ – ракетный двигатель твердого топлива

ЭВМ – электронная вычислительная машина

ЛАРС – локальное анизотропное распределение связующего

СТРТ – смесевое твердое ракетное топливо

БДП – модель горения Бекстеда, Дерра, Прайса

ММА – модель малых ансамблей

ОРТ – модель однородного распределения температуры

ПКОГС – представительный кубический объем горючей смеси

ГКС – гетерогенная конденсированная система

МКМ – межкарманный мостик

XYZ – система координат, связанная с центром ячейки

ФСН – система координат, связанная с поверхностью горения

АВС, АВА – условные слои в упаковке шаров

АГСВ – активное горючесвязующее вещество

ГСВ – горючесвязующее вещество

ЭДС – электродвижущая сила

ДТА – дифференциально термический анализ

ПХА – перхлорат аммония

УДП – ультрадисперсный перхлорат

НА – нитрат аммония

НТРВ – полибутадиен с концевыми гидроксильными группами

НТРЕ – полиэфир с концевыми гидроксильными группами

ДНФЭ – динитрофеноксидэтанол

МХО – смесь медьII хромIII окись

СКИ – синтетический каучук изопрена

ТМ – трансформаторное масло

ГДА – гидразодикарбонамид

Научное издание

Решетников Станислав Михайлович (1944–2017)

Фролов Вениамин Михайлович

**МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ И МИКРОСТРУКТУРА
СМЕСЕВОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА**

(модель локального анизотропного распределения связующего)

Редактор *Ю. Н. Болдырева*
Технический редактор *Л. А. Кислицына*

Подписано в печать 10.06.2019 г.

Выход в свет 25.06.2019 г.

Формат 60×84/16.

Печать цифровая.

Бумага для офисной техники.

Усл. печ. л. 17,25.

Тираж 500 экз.

Заказ № 5817.

Научное издательство Вятского государственного университета
610000, г. Киров, ул. Московская, 36
www.vestnik43.ru, www.vyatsu.ru
Тел. 20-89-64

Отпечатано в центре полиграфических услуг
Вятского государственного университета,
610000, г. Киров, ул. Московская, 36