

12. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. ФГВ, 1971, 7, 1, 19.  
 13. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М. и др. ФГВ, 1973, 9, 5, 613.  
 14. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики.— М: Наука, 1975.

Поступила в редакцию 24/XI 1986

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГОРЕНИЯ МАЛОГАЗОВЫХ СИСТЕМ С ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СТАДИЕЙ

В. М. Филатов, Ю. С. Найбороденко, И. А. Иванов  
 (Томск)

Малогазовые тепловые составы на основе термитов находят широкое применение для практических целей [1, 2]. При оценке пригодности их использования необходимо знание основных характеристик — температур горения, термичности, состава образующихся продуктов. Экспериментально определить эти параметры трудно из-за высоких температур, малых времен процессов и агрессивности продуктов горения. Вместе с тем наличие высоких температур обеспечивает возможность достижения равновесных условий, что создает предпосылки применения равновесной термодинамики для анализа таких систем. Появляется возможность расчета адиабатических температур и равновесного состава продуктов горения.

В [3] термодинамический анализ процессов с окислительно-восстановительной стадией проводился без учета возможного образования интерметаллидов. Как показывают оценки [4, 5], теплоты образования интерметаллидов могут быть достаточно высокими. Поэтому в настоящей работе термодинамический анализ горения систем  $Me-Al-MeO$  с окислительно-восстановительной стадией [6] проводился с учетом образования интерметаллических соединений. Для расчета равновесных концентраций в таких малогазовых системах удобен метод минимизации [7] (по сравнению с методом констант химических реакций).

При составлении алгоритма расчета химических равновесий рассматривалась  $m$ -компонентная система, в которой возможно образование  $k$  индивидуальных конденсированных и  $l$  газообразных веществ. При анализе подобных систем учитывалась возможность двух вариантов. В первом суммарное давление газообразных продуктов реакции  $p_i$  меньше внешнего давления  $p$ , причем образование газообразных веществ невозможно. Во втором  $\left(\sum_{i=1}^l p_i \geq p\right)$  необходимо учитывать возможность образования газообразных веществ.

В первом варианте задача расчета равновесных концентраций продуктов и адиабатических температур горения заключалась в нахождении минимума функции Гиббса

$$G = \sum_{i=1}^h \mu_i(T) n_i \quad (1)$$

при дополнительных условиях в виде уравнений сохранения материального баланса

$$\sum_{i=1}^h a_{ji} n_i - b_j^0 = 0, \quad (2)$$

где  $n_i$ ,  $\mu_i$  — количество молей и химический потенциал  $i$ -го конденсированного вещества;  $a_{ji}$  — коэффициенты разложения  $i$ -го вещества по компоненту  $j$ ;  $b_j^0$  — количество молей компонента  $j$ . Так как, согласно пра-

виду Гиббса, количество фаз, одновременно сосуществующих в равновесном состоянии при данных условиях ( $T = \text{const}$ ), может быть не больше  $m + 1$ , то можно записать дополнительные ограничения

$$n_i \geq 0: i = 1 \dots (m + 1); \quad n_i = 0: i = (m + 2) \dots k. \quad (3)$$

Задачу (1)–(3) поиска равновесных концентраций можно свести при некоторой температуре к канонической задаче линейного программирования и использовать для их нахождения симплекс-метод [8]. Этот метод представляет собой процедуру перехода от одного решения, удовлетворяющего дополнительным ограничениям, к другому в направлении уменьшения целевой функции. Оптимальное решение достигается за конечное число шагов. Процедура метода позволяет получить такое начальное решение без привлечения дополнительных соображений.

Во втором варианте минимизировался изобарно-изотермический потенциал, записанный в виде

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i(T) n_i + \sum_{j=1}^l [\mu_j(T) + RT \ln(n_j p)] n_j$$

при тех же дополнительных условиях. Обычно в методе минимизации элементы матрицы  $a_{ji}$  в (2) есть коэффициенты разложения вещества  $i$  по элементу  $j$ . При методе констант химических равновесий  $a_{ji}$  — стехиометрические коэффициенты разложения вещества  $i$  по базисному компоненту  $j$ . Здесь удается сократить число неизвестных на  $m$ . Использовали второй прием и вводили переменные  $\xi$  — De Donder [9]. Количество молей компонента в этом случае находится из выражения

$$n_j = n_j^0 + \sum_{h=1}^l a_{jh} \xi_h,$$

где  $n_j^0$  — начальное количество молей компонента  $j$ . При  $p = \text{const}$  и переменной  $T$  не может сосуществовать одновременно больше чем  $m$  конденсированных фаз. Состав конденсированных фаз с учетом особенностей горения малогазовых систем получали из предварительного расчета без учета газообразных веществ при  $p = \sum_{i=1}^l p_i$ . Условие неотрицательности количества молей (3) записывалось в виде ( $i = 1, l$ )

$$0 < \xi_i \leq \xi_{i \max}.$$

Для нахождения минимума  $G$  использовался алгоритм Хука и Дживса [10] с ускоряющим дискретным шагом, заключающимся в простом вычислении минимизируемой функции.

Адиабатическая температура горения находилась из условия энергетического баланса. Термодинамические данные брались из справочников [11–13]. Недостающие термодинамические константы интерметаллических соединений рассчитывались по приближенным формулам. Стандартные энтропии вещества определялись по формуле Истмена [14]. Для нахождения коэффициентов в уравнении теплоемкостей использовался метод Ландия [15]. Для жидких расплавов интерметаллических соединений теплоемкость принималась постоянной  $c_p = 8n$  кал/моль, где  $n$  — количество атомов в химической формуле, а стандартные энтальпии определялись из условия  $\Delta H(T_{\text{пл}}) = \Delta H_{\text{тв}}(T_{\text{пл}}) + \Delta H_{\text{пл}}$ , где  $T_{\text{пл}}$ ,  $\Delta H_{\text{пл}}$  — температура и энтальпия плавления.

Предложенный метод применен для определения адиабатических температур  $T_{\text{ад}}$  и равновесного состава продуктов горения трехкомпонентной системы Ni—Al—NiO. Учитывалась возможность образования следующих веществ:  $\text{Al}_{\text{тв}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ж}}$ ,  $(\text{NiO})_{\alpha}$ ,  $(\text{NiO})_{\beta}$ ,  $(\text{NiO})_{\text{ж}}$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\alpha}$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$ ,  $\text{Ni}_{\alpha}$ ,  $\text{Ni}_{\beta}$ ,  $\text{Ni}_{\text{ж}}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{Al}_{\text{г}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{г}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_{\text{г}}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $(\text{NiO})_{\text{г}}$ .

На рис. 1 изображены линии равной адиабатической температуры горения в зависимости от соотношения исходных компонентов при дав-

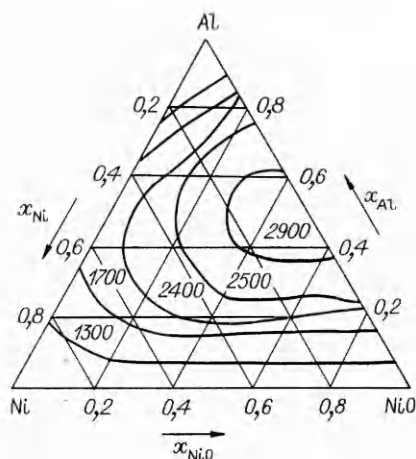


Рис. 1. Зависимость  $T_{ад}$  от соотношения исходных компонентов.

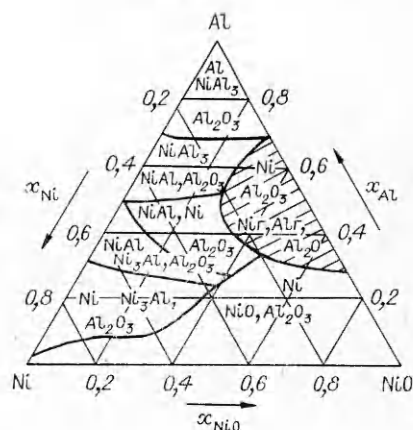


Рис. 2. Зависимость фазового состава продуктов горения от соотношения исходных компонентов при  $T_{ад}$ .

лении 1 атм. Максимальная температура 3140 К соответствует горению стехиометрического состава  $2Al + 3NiO$  (I) и ограничена температурой кипения никеля. Термичность состава  $5Al + 3NiO$  (II) (по данным [16], 860 кал/г) выше, чем состава I (810 кал/г), а  $T_{ад} = 3000$  К. Расчеты показывают, что более низкие значения  $T_{ад}$  по сравнению с  $T_{max}$  для состава II связаны с диссоциацией алюминидов никеля при столь высоких температурах. Как видно из рис. 2, в системе Al—NiO наличие газовой фазы в равновесных продуктах горения соответствует исходным составам с мольной долей алюминия от 0,3 до 0,7. Область существования газовой фазы заштрихована. Добавка никеля в систему Al—NiO приводит к снижению  $T_{ад}$ , а следовательно, к возможности существования алюминидов. Согласно [6], образование алюминидов никеля в волне горения имеет ряд достоинств, главное среди которых — снижение температуры зажигания термита. Их образование должно приводить к появлению дополнительной жидкой фазы, а значит, к расширению пределов горения термитных систем. Поэтому для выбора конкретного исходного состава целесообразен предварительный термодинамический анализ процессов горения таких систем.

Сравнение результатов расчетов с полученными по программе, основанной на модифицированном методе Круиза [17], показало их идентичность, хотя предложенный метод в данном случае оказывается более простым и экономичным по затратам машинного времени. Таким образом, из расчетов следует, что образование газовой фазы связано с испарением и диссоциацией конденсированных продуктов (в основном алюминидов) и проявляется в узкой области составов. Массовая доля газовой фазы составляет в продуктах горения несколько процентов. В волне горения возможно образование  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $NiAl_3$  в зависимости от адиабатической температуры горения и состава исходной смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США № 3421570, 1969.
2. Беляков И. Т., Борисов Ю. Д. Основы космической технологии. — М.: Машиностроение, 1980.
3. Мамян С. С., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ возможности восстановления окислов металлов в режиме горения. Препринт ИХФ АН СССР. — Черноголовка, 1978.
4. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1975.
5. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М. Порошковая металлургия, 1982, 12, 4.
6. Патент США № 3503814, 1970; № 3890174, 1975.
7. Мержанов А. Г., Китанин М. М., Гольдшлегер У. И. и др. Докл. АН СССР, 1977, 237, 2, 391.

8. Ашманов С. А. Линейное программирование.— М.: Наука, 1981.
9. Базара М. С., Шеттин К. М. Нелинейное программирование.— М.: Мир, 1982.
10. Geana D. Revue Roumaine de Chimie, 1981, 26, 7, 43.
11. Физико-химические свойства окислов/Под ред. Г. В. Самсонова.— М.: Metallurgia, 1978.
12. Рузинов Л. П., Гуляницкий В. С. Равновесные превращения металлургических реакций.— М.: Metallurgia, 1975.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. Н. Глушко. Т. 1.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.
14. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика.— М.: Химия, 1975.
15. Ландия И. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям.— Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1962.
16. Шидловский А. А., Горбунов В. В. ФГВ, 1982, 18, 4, 40.
17. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Раздобреева Н. И. и др.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1.— Черноголовка, 1981.

*Поступила в редакцию 12/XII 1986,  
после доработки — 31/III 1987*

## К ПОСТРОЕНИЮ ТЕОРИИ ДЕТОНАЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ

*С. К. Асланов, А. Г. Гурин  
(Одесса)*

Аэрозоли относятся к сложным детонационно-способным системам, в которых на газовую фазу влияют расходное, фрикционное и тепловое воздействия со стороны дисперсной жидкой фазы. Это не позволяет воспользоваться классическим правилом отбора скорости детонации для газовых смесей с монотонным тепловыделением [1] и говорит о теоретической возможности существования нескольких режимов для заданной смеси [2]. Действительно, корректный (в отличие от предложенного в [3]) отбор скорости [4, 5] привел к выводу о наличии двух устойчивых режимов в криогенной [4] и углеводородной [5] системах.

Совокупность процессов, сопровождающих детонационное сгорание аэрозоля, имеет сложную взаимосвязанную механическую и физико-химическую природу. Изучение основных теоретических аспектов проблемы (построение плоскости Чепмена — Жуге, определение самоподдерживающихся режимов и их свойств, нахождение пределов детонации) требует детального расчета течения двухфазной смеси в зоне релаксации за фронтом волны. Главные из указанных процессов: разрушение капель аэрозоля, испарение сорванных капель, смешение образующихся паров с окислителем, протекание химических реакций.

Экспериментально установлено [6], что процесс разрушения является ключевым, поскольку он диктует размер срывающихся частиц, их количество и время отрыва. Именно эти параметры управляют последующим быстрым испарением большого количества вторичных капель, которое задает как локальную концентрацию горючего, так и температуру, что, в свою очередь, определяет термодинамику следа капли и кинетику горения.

Необходимость последовательного расчета термодинамики релаксационной зоны в двухфазной детонации неоднократно подчеркивалась [7, 8]. Существующие модели дробления не в состоянии адекватно описать это сложное явление. Расчет детонации производится с использованием либо эмпирических соотношений для закона изменения массы капли [3, 4, 9], либо модели срыва пограничного слоя. И в том, и в другом случае указанные выше параметры отрыва капель остаются неопределенными, что заставляет существенно ограничить исследование: пренебречь движением и кинетикой испарения сорванной массы [4, 9, 10], а также кинетикой ее химического реагирования [3, 10].

В настоящей работе проведено замкнутое теоретическое исследование детонационной волны (ДВ) в монодисперсном аэрозоле, выполненное на базе расчета течения двухфазной релаксирующей смеси в ста-