

тверждении предложенной ранее модели распространения фронта горения по поверхности конденсированного вещества в результате поглощения его поверхностью излучения из области, занимаемой газообразными продуктами сгорания над его горячей поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1966.
2. Альков Н. Г., Макаров В. Б. // Материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Горение конденсированных систем.— Черноголовка: ОНХФ АН СССР, 1989.— С. 8.
3. Вилюнов В. Н. Теория закипания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.

г. Москва

Поступила в редакцию 10/VII 1990,
после доработки — 29/VII 1991

УДК 662.612.2

О. П. Коробейничев, Н. Е. Ермолин, А. А. Чернов,
И. Д. Емельянов

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНИ СМЕСЕВОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

С помощью метода зондовой масс-спектрометрии исследована структура пламени гомогенизированного смешанного состава на основе перхлората аммония с размером частиц < 50 мкм и полибутадиенового каучука с концевыми карбоксильными группами с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому при давлении 0,08 атм. Определены профили температуры и концентраций 17 стабильных компонентов в пламени. Проведено моделирование структуры пламени рассматриваемого и ранее исследованного смешанных составов на основе решения системы дифференциальных уравнений, описывающих течение реагирующего многокомпонентного газа с учетом теплопроводности и диффузии, а также кинетического механизма, содержащего 58 элементарных стадий и 35 компонентов. Получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Произведена оценка констант скорости некоторых малоизученных или совсем не изученных стадий. Полученные данные могут быть использованы при создании модели горения смешанных твердых топлив на основе ПХА.

Одна из наиболее важных задач теории горения — исследование химии горения, кинетики и механизма химических реакций в пламенах на уровне элементарных стадий. Эти знания необходимы для создания реалистичных моделей горения, обладающих предсказательной силой. В то же время если химия газофазного горения недостаточно изучена, то знания о химии горения конденсированных систем (КС) вообще и смешанных твердых топлив (СТТ) на основе перхлората аммония (ПХА) в частности находятся лишь в зачаточном состоянии. Это связано как с экспериментальными трудностями исследования химической структуры пламени КС, так и с недостатком сведений о кинетике многих важных элементарных стадий в этих пламенах.

В работах [1—3] сформулирован и реализован подход к изучению химии горения в пламенах КС. В основе его лежит сочетание экспериментального исследования химической структуры пламени КС методом зондовой масс-спектрометрии с теоретическим моделированием этой структуры путем решения уравнений, описывающих течение реагирующего многокомпонентного газа с учетом многостадийного кинетического механизма. При этом в качестве граничных условий используются экспериментальные значения концентраций веществ и температур на по-

верхности горения и в продуктах. Этот подход успешно применен для изучения структуры пламени и механизма химических реакций в пламенах простейших представителей класса гомогенных HC , состоящих из четырех элементов: N, H, Cl, O (ПХА) и N, H, C, O (гексоген и октоген) [1—3]. Выделены из большого числа реакций наиболее существенные стадии и оценены константы скорости некоторых плохо изученных или совсем не изученных стадий. Данные [1—3] использованы при построении моделей горения ПХА и октогена [4—5]. В работе [6] упомянутый подход применен к исследованию химии горения гомогенизированного смесового твердого топлива (СТТ) на основе ПХА и полибутадиенового каучука с концевыми карбоксильными группами (ПБКК) с соотношением компонентов 77 % ПХА + 23 % ПБКК (состав 1).

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию этих исследований. В частности, представлены результаты экспериментов, в которых изучали структуру пламени неотвержденного гомогенизированного смесового состава 2, близкого к стехиометрическому (84 % ПХА + 16 % ПБКК). Проведено также моделирование структуры пламени обоих составов на основе решения дифференциальных уравнений, описывающих течение реагирующего многокомпонентного газа с учетом теплопроводности и диффузии, а также кинетического механизма, содержащего 58 элементарных стадий и 35 компонентов.

Методика эксперимента

Структура пламени состава 2 исследовалась при давлении $p = 0,08$ атм в токе гелия на установке для масс-спектрометрического зондирования пламени, описанной в [2, 6, 7], с вводом замороженной пробы в ионный источник времяпролетного масс-спектрометра в виде молекулярного потока. Скорость горения образца составляла 0,33 мм/с. В качестве зонда использовался кварцевый конус (с внутренним $40-45^\circ$ и внешним 20° углами раствора) с отверстием при вершине диаметром 28 мкм. Внешний диаметр кончика зонда составлял 0,3 мм. Тепловую структуру пламени изучали с помощью запрессованных в образец П-образных микротермопар, сваренных из платиновой и платина-родиевой проволок диаметром 20 мкм и покрытых SiO_2 , а также вольфрам-рениевых диаметром 30 мкм.

Использовались неотвержденные образцы с соотношением компонентов 84 % ПХА + 16 % ПБКК (состав 2). Размер частиц ПХА < 50 мкм, плотность образца $1,5$ г/см³, диаметр образца 8 мм. В качестве бронирования использовалась папиросная бумага.

Результаты эксперимента и их обсуждение

С помощью зондовой масс-спектрометрической методики зарегистрировано 17 стабильных компонентов в зоне пламени: $HCl, H_2O, CO, NH_3, CO_2, HClO, NO, O_2, H_2, NO_2, N_2, C_4H_6, C_2H_2, ClO_2, HClO_4, Cl_2, HCN$. Из экспериментальных данных найдены профили концентраций компонентов в зоне пламени. Коэффициенты чувствительности определялись в основном по результатам калибровок системы напуска по отдельным компонентам. В некоторых случаях для нахождения коэффициентов чувствительностей HCN, H_2O использовались масс-спектры проб, взятых в конечных продуктах сгорания, и уравнения баланса по элементам.

На рис. 1 представлены зависимости экспериментально определенных концентраций компонентов и температуры в пламени смесового состава от расстояния до поверхности горения.

Теоретическое моделирование структуры пламени проводилось на основе нахождения стационарного решения полной системы уравнений Навье — Стокса реагирующего газа [1]. Система замыкается путем задания на границах расчетной области экспериментальных значений искомых функций или их производных. В расчетах использовался получен-

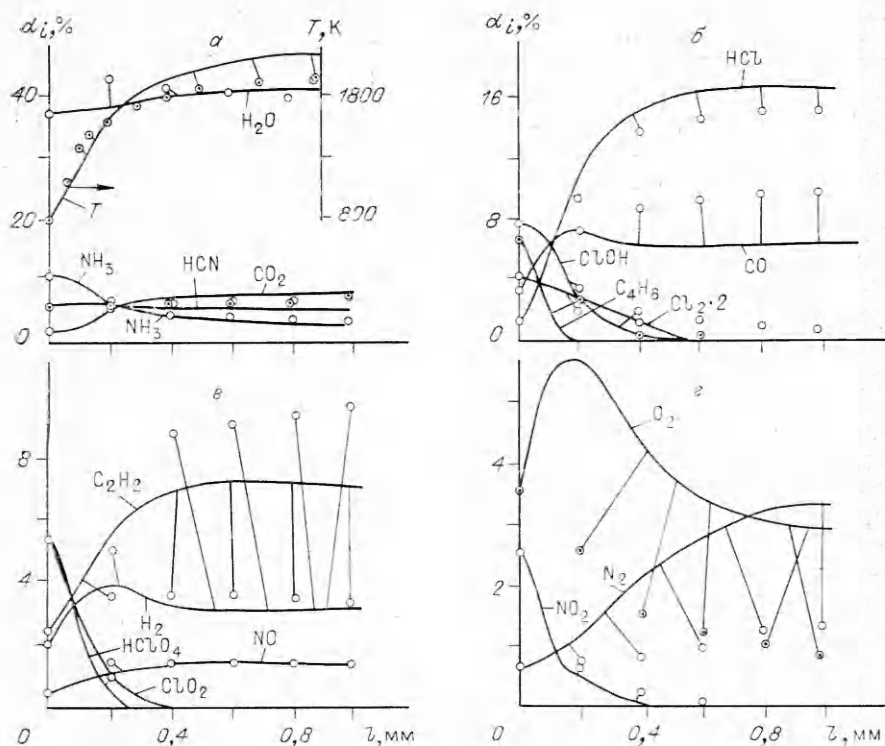


Рис. 1. Зависимости от расстояния до поверхности горения температуры и концентраций стабильных компонентов в исследованном пламени состава 1. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

ный в [6] сокращенный кинетический механизм, содержащий 58 обратимых элементарных стадий с участием 35 компонентов. Он приведен в таблице. Для улучшения согласия между расчетными и экспериментальными профилями были уточнены предэкспоненты реакций 41, 43, 48, 57, 58. Коэффициенты переноса рассчитывались на основе молекулярно-кинетической теории с использованием параметров Леннарда — Джонса. Сплошными линиями на рис. 1 изображены результаты расчета профилей температуры и концентраций стабильных компонентов в пламени состава 1 для приведенных в таблице значений констант скорости. В ходе расчетов определялась чувствительность расчетных данных к константам скорости малоизученных или совсем не изученных стадий. Установлено, что градиент температуры вблизи поверхности горения и ширина зоны горения, опре-

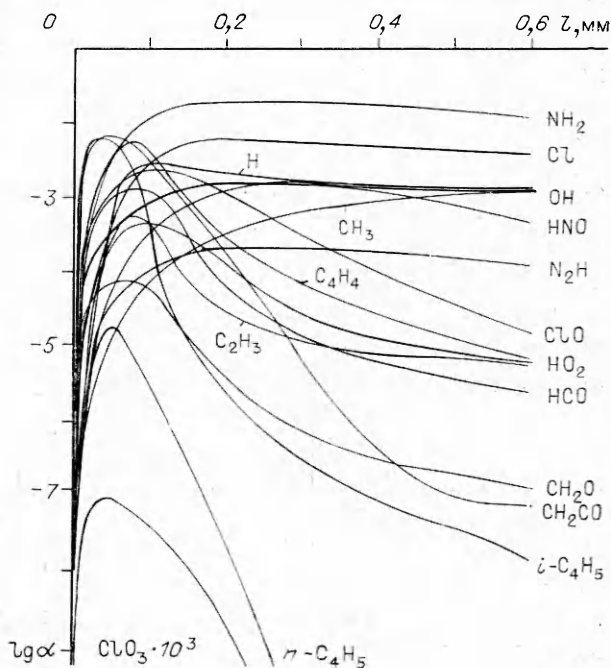


Рис. 2. Расчетные зависимости от расстояния до поверхности горения концентраций лабильных компонентов в исследованном пламени.

Реакция	A	b	E
1. HClO ₄ = ClO ₃ + OH	1,00E + 11	0,0	39100
2. HClO ₄ + HNO = ClO ₃ + NO + H ₂ O	3,00E + 10	0,0	6000
3. HClO ₄ + HCO = ClO ₃ + CO + H ₂ O	5,00E + 10	0,0	0
4. HClO ₄ + HCO = ClO ₂ + CO ₂ + H ₂ O	1,50E + 9	0,0	0
5. ClO ₃ = ClO + O ₂	1,70E + 12	0,5	0
6. Cl ₂ + O ₂ + M = ClO ₂ + M	6,00E + 5	0,0	11200
7. ClO + NO = Cl + NO ₂	6,80E + 9	0,0	311
8. ClOH + ClO = Cl ₂ + HO ₂	1,00E + 11	0,0	10000
9. ClOH + OH = ClO + H ₂ O	1,80E + 10	0,0	0
10. HCl + OH = Cl + H ₂ O	5,00E + 8	0,0	750
11. Cl ₂ + H = HCl + Cl	8,40E + 10	0,0	1150
12. NH ₃ + ClO = NH ₂ + ClOH	4,24E + 8	0,5	6400
13. NH ₃ + Cl = NH ₂ + HCl	4,50E + 8	0,5	100
14. NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	1,00E + 8	0,68	1100
15. NH ₂ + O ₂ = HNO + OH	6,00E + 6	0,5	0
16. NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	2,40E + 8	0,0	0
17. NH ₂ + NO = N ₂ H + OH	6,00E + 8	0,0	0
18. N ₂ H + NO = HNO + N ₂	5,00E + 10	0,0	0
19. HNO + OH = NO + H ₂ O	3,60E + 10	0,0	0
20. HNO + O ₂ = NO ₂ + OH	1,00E + 10	0,0	10000
21. HNO + H = H ₂ + NO	1,00E + 9	0,5	900
22. NO + H + M = HNO + M	3,20E + 9	0,0	-600
23. N ₂ + HO ₂ = HNO + NO	8,00E + 7	0,5	41800
24. NO + HO ₂ = NO ₂ + OH	3,00E + 9	0,5	1800
25. NO ₂ + H = NO + OH	5,00E + 11	0,0	1740
26. H ₂ + OH = H ₂ O + H	1,00E + 5	1,6	3290
27. C ₄ H ₆ + OH = n-C ₄ H ₅ + H ₂ O	5,00E + 9	0,68	1100
28. C ₄ H ₆ + OH = i-C ₄ H ₅ + H ₂ O	5,00E + 9	0,68	1100
29. C ₄ H ₆ + ClO = n-C ₄ H ₅ + ClOH	5,00E + 9	0,5	6400
30. C ₄ H ₆ + ClO = i-C ₄ H ₅ + ClOH	5,00E + 9	0,5	6400
31. C ₄ H ₆ + Cl = n-C ₄ H ₅ + HCl	6,75E + 9	0,5	100
32. C ₄ H ₆ + Cl = i-C ₄ H ₅ + HCl	2,25E + 8	0,5	100
33. i-C ₄ H ₅ + M = n-C ₄ H ₅ + M	1,00E + 11	0,0	6500
34. n-C ₄ H ₅ = C ₄ H ₄ + H	5,00E + 14	0,0	45700
35. i-C ₄ H ₅ = C ₄ H ₄ + H	6,30E + 15	0,0	58700
36. n-C ₄ H ₅ = C ₂ H ₂ + C ₂ H ₃	5,00E + 13	0,0	40000
37. i-C ₄ H ₅ = C ₂ H ₃ + C ₂ H ₂	6,30E + 10	0,0	32000
38. i-C ₄ H ₅ + Cl = C ₄ H ₄ + HCl	1,00E + 11	0,0	1000
39. i-C ₄ H ₅ + ClO = C ₄ H ₄ + ClOH	1,00E + 11	0,0	1000
40. C ₄ H ₄ + H = C ₂ H ₃ + C ₂ H ₂	1,30E + 11	0,0	1380
41. C ₄ H ₄ + NO ₂ = CH ₃ CO + HCN + HCO	1,00E + 9	0,0	0
42. C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂ = C ₄ H ₄	5,90E + 9	0,0	44600
43. CH ₂ CO + OH = CH ₂ O + HCO	2,82E + 11	0,0	0
44. CH ₂ CO + NO ₂ = CH ₂ O + CO + NO	1,00E + 10	0,0	6000
45. C ₂ H ₃ + O ₂ = CH ₂ O + HCO	6,00E + 10	0,0	0
46. C ₂ H ₂ + H = C ₂ H ₃	5,50E + 9	0,0	2330
47. C ₂ H ₂ + OH = CH ₃ + CO	2,00E + 9	0,0	7000
48. CH ₂ O + M = CO + H ₂ + M	2,50E + 12	0,0	28600
49. CH ₄ + Cl = CH ₃ + HCl	2,50E + 10	0,0	3830
50. CH ₄ + ClO = CH ₃ + ClOH	6,00E + 8	0,5	5700
51. CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	2,20E + 1	3,0	8520
52. CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O	1,60E + 3	2,1	2460
53. CH ₃ + H = CH ₄	6,00E + 13	-1,0	0
54. HCO + M = CO + H + M	2,50E + 11	0,0	16800
55. HCN + OH = NH ₂ + CO	2,00E + 8	0,0	0

Реакция	A	b	E
56. $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$4,40E + 3$	1,5	-740
57. $\text{CO} + \text{ClO} = \text{CO}_2 + \text{Cl}$	$3,00E + 9$	0,0	1000
58. $\text{CO} + \text{ClO}_2 = \text{CO}_2 + \text{ClO}$	$1,00E + 7$	0,0	0

Примечание. $k = AT^b \exp(-E/RT)$; единицы измерения: кал, моль, с, литр, К

деленные из результатов расчета температурного профиля, весьма чувствительны к изменению константы скорости реакции 41. Следует считать удовлетворительным согласие экспериментальных и расчетных данных по восемнадцати зависимостям от расстояния до поверхности горения концентраций стабильных компонентов и температуры.

На рис. 2 представлены расчетные профили концентраций лабильных веществ в исследуемом пламени. Анализ полученных данных позволяет предложить схему превращений в пламени ПХА + ПБКК основных исходных компонентов (NH_3 , C_4H_6 , HClO_4 , ClO_2), образовавшихся в результате реакции между окислителем и горючим в конденсированной фазе (рис. 3). Из упрощенной схемы можно понять основные черты химических процессов в исследованном пламени. Следует отметить, что при изменении условий эксперимента (давление, соотношение между окислителем и горючим в образце смесового состава и др.) эта схема может видоизмениться.

На рис. 4 точками представлены результаты исследования структуры пламени — зависимости от расстояния до поверхности горения экспериментально определенных концентраций компонентов и температуры в пламени смесового состава 2. Видно, что в примыкающей к поверхности

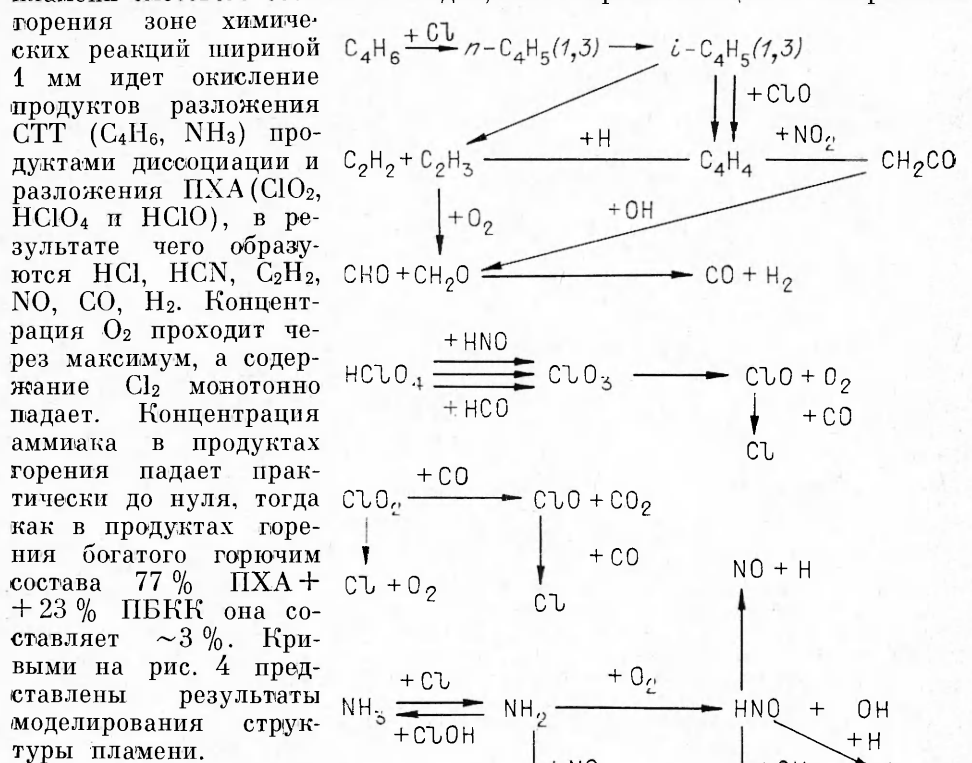


Рис. 3. Схема основных химических превращений в исследованном пламени.

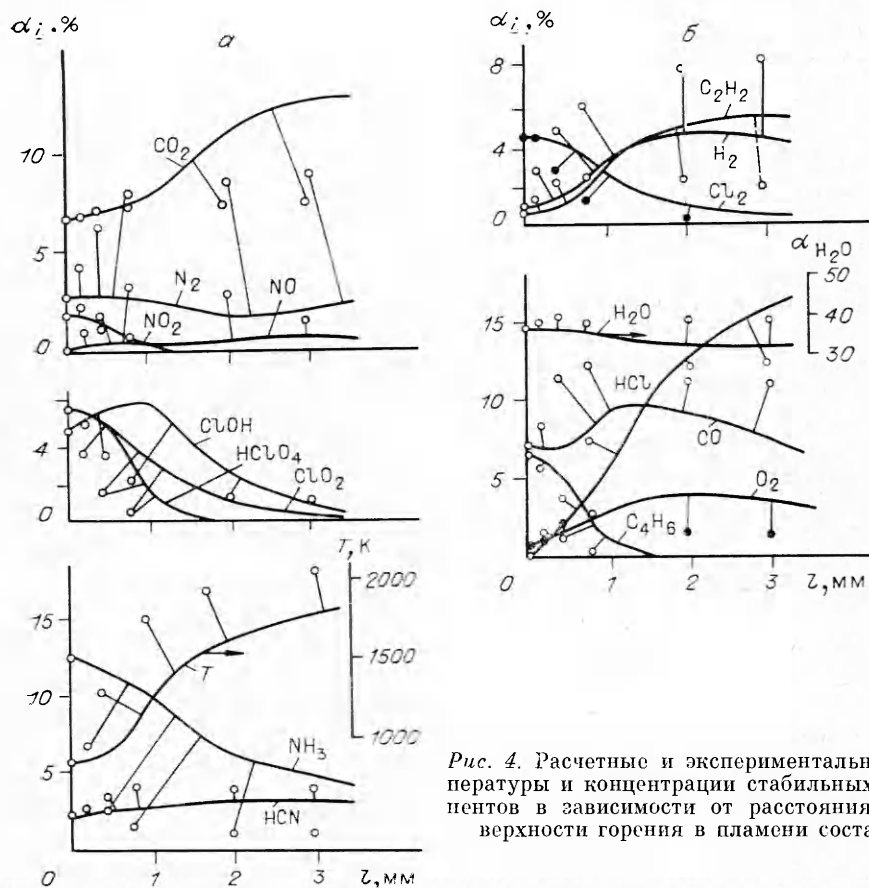
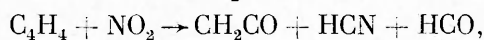
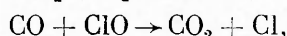
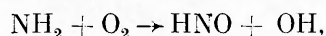


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные температуры и концентрации стабильных компонентов в зависимости от расстояния до поверхности горения в пламени состава 2.

Анализ полученных данных показывает, что градиент температуры вблизи поверхности горения и ширина зоны горения особенно чувствительны к изменению констант скорости реакций



При согласовании расчетных и экспериментальных профилей для этого состава потребовалось увеличение в 50 раз предэкспонента реакции 41 и в 5 раз реакции 58 по сравнению с таблицей. Трудности в описании структуры пламени двух составов одним и тем же набором констант, по-видимому, связаны с изменением механизма реакций при переходе к низким давлениям. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г. и др. Моделирование кинетики и механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // Хим. физика.— 1982.— № 12.— С. 1711.
2. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г. и др. Измерение профилей концентраций реагирующих компонентов и температуры в пламени перхлората аммония // ФГВ.— 1982.— 18, № 1.— С. 46.
3. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В. и др. Анализ химических процессов в пламени гексогена // Там же.— 1988.— 24, № 4.— С. 21.
4. Narahari H. K., Mukunda H. S., Jain V. K. A model of combustion of monopropellants (AP) with complex gas phase kinetics // Twentieth Symp. (Int.) on Combust.— 1984.— P. 2073.
5. Bizot A., Beckstead M. W. A model for HMX propellant combustion // Flame structure/Ed. O. P. Korobeinichev.— Novosibirsk: Nauka, 1991.— Vol. 1.— P. 230.

6. Коробейничев О. П., Чернов А. А., Емельянов И. Д. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени смешанного состава на основе ПХА и полибутадиенового каучука // ФГВ.— 1990.— 26, № 3.— С. 46.
7. Коробейничев О. П. Динамическая зондовая масс-спектрометрия пламен и процессов разложения конденсированных систем // Там же.— 1987.— 23, № 5.— С. 64.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 31/1 1991

УДК 662.612.2

Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев, В. М. Фомин,
А. А. Черно

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ПОЛИБУТАДИЕНОвого КАУЧУКА

В работе представлены результаты численного исследования структуры пламен СТТ на основе ПХА и ПХА + ПБК. Процесс горения моделируется с помощью формальной кинетики, детализированной на основе экспериментальных данных по горению слоевой системы при давлениях $\sim 0,26$ атм. Для построения решения используется упрощенная система уравнений, получаемая из полной системы Навье — Стокса предельным переходом $M \rightarrow 0$. Для давлений ~ 40 атм исследована структура пламен, получены величины тепловых потоков в κ -фазу.

Важную роль в процессе горения СТТ играют микропламена, обусловленные гетерогенным распределением окислителя в горючем-связке. Зависимость скорости горения от дисперсности частиц, влияние микропламен на формирование локальных тепловых и диффузионных потоков указывают на необходимость исследования локальной структуры пламен. В силу физической и химической неоднородности СТТ и нестационарности горения прямое экспериментальное исследование пламен СТТ затруднено. Поэтому важным для понимания процесса горения гетерогенного СТТ и получения количественных характеристик для построения моделей горения является исследование горения слоевых систем.

Теоретическому и экспериментальному изучению горения слоевых систем посвящено значительное число работ [1—6]. Однако теоретические модели не учитывают сложное взаимодействие реакционных зон и теплопередачи, влияние геометрии поверхности, реальной кинетики и газодинамики на процесс горения. В последнее время масс-спектрометрическим методом получены экспериментальные данные по химической структуре пламен гомогенного смешанного топлива (77 % ПХА + 23 % ПБК), (84 % ПХА + 16 % ПБК) и слоевой системы, состоящей из пластин ПХА и связующего (57 % ПХА + 43 % ПБК) с шириной слоев 1,3 и 1,1 мм соответственно [7,8]. Стационарная скорость горения и давление в экспериментах составляли $u = 1,1, 0,33, 0,3$ мм/с, $p = 0,6, 0,08, 0,26$ атм. На основе экспериментальных данных и проведенных расчетов [8] выделен кинетический механизм, включающий 58 элементарных стадий и 35 компонентов, удовлетворительно описывающий экспериментальные данные.

В настоящей работе приводятся результаты численного моделирования структуры течения в пламени СТТ на основе ПХА и ПБК.

Система уравнений. Метод решения

Течение у поверхности горения СТТ характеризуется числами Маха $\leq 0,003$, числами Рейнольдса $\approx 10—200$ (если нет эффектов обдува горячей поверхности). Система уравнений Навье — Стокса, описывающая течение реагирующего газа, в безразмерном виде приведена ниже:

$$\frac{dp}{dt} = -\rho \nabla \cdot v,$$