

$B_2O_2(t)$, $B_2O_3(t)$, объясняется прямым образованием BO_2 по стадиям 20, 22, 23. По достижении плато чистые скорости этих процессов, с одной стороны, резко падают, а с другой — скачком возрастают скорости стока BO_2 по стадиям 24, 29, что и удерживает квазистационарность BO_2 . Подчеркнем, что эта феноменология реализуется на фоне высоких значений неравновесной термодинамической доли реакции 14. И только потом, на фазе интенсивного горения и догорания, BO_2 частично доокисляется в B_2O_3 , а частично раскисляется до B_2O_2 по реакциям 21, 30.

Таким образом, квазигомогенная постановка и представленная кинетическая модель достаточно адекватно отражают реальный гетерогенный процесс воспламенения и горения бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. King M. K. Ignition and combustion of boron particles and clouds // J. Spacecraft and Rockets.— 1982.— 19, N 4.— P. 294—306.
2. Mohan G., Williams F. A. Ignition and combustion of boron in O_2 // Inert Atmospheres. AIAA J.— 1972.— 10, N 6.— P. 776—783.
3. Macek A. Combustion of boron particles: Experiment and Theory // XIV Symp. on Combustion, 1972.— P. 1401—1411.
4. Dimitrov V. I. Some mathematical modelling problems in chemical kinetics of highspeed processes // Arch. termod. i spalania.— 1975.— 6, N 1.— P. 545.
5. Штерн В. Я. Окисление углеводородов в газовой фазе.— М.: Изд-во АН СССР, 1956.
6. Bahn G. S. Gas phase chemical kinetic of boron combustion in dry air // Pyrodynamic.— 1968.— 6, N 6.— P. 79—96.
7. Hindmarsh A. S., Birne G. Effective packet of integration and solution of ordinary differential equation (EPISODE), USID 30112.— Univ. of California, 1978.— Rev. 1.
8. Димитров В. И. Простая кинетика.— Новосибирск: Наука, 1982.
9. Macek A., Semple I. M. Composition and combustion characteristics of condensed exhaust from boron-containing fuel-rich rocket motors // 9th JANNAF Combustion Meeting, CPIA, Publ. 231, 1972.— V. 1.
10. Gurevich M. A., Kir'yanov I. M., Ozerov E. S. Combustion of individual boron particles // Combustion, Explosion and Shockwaves.— 1969.— 5, N 2.— P. 15—153.
11. Macek A., Semple I. M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // Combust. Sci. Technol.— 1969.— 1.— P. 181—191.

г. Кишинев

Поступила в редакцию 23/1 1990

УДК 539.196.3

Е. Л. Давидчук, В. И. Димитров, В. А. Залож,
Н. А. Славинская, Ю. И. Тулупов

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ БОРА В СУХОМ ВОЗДУХЕ

Проведен расчет коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности для продуктов горения бора в сухом воздухе и их бинарных смесей. Полученные коэффициенты переноса описаны полиномом пятой степени от температуры.

В настоящее время все большее внимание привлекают металлы как возможный компонент горючего для энергетических установок, транспортных двигателей и т. д. Свойства бора, в частности его высокая массовая теплота сгорания, делают топлива на его основе одними из наиболее перспективных. Решение практических задач по такому использованию, однако, затруднено отсутствием необходимых экспериментальных и расчетных данных по кинетике горения В, а также по свойствам переноса В и его окислов.

С целью определения коэффициентов переноса для химически реагирующей смеси газов [1], образующейся в результате горения В в сухом воздухе, необходимых для математического моделирования процесса, на первом этапе по соотношениям молекулярно-кинетической теории рассчитаны коэффициенты диффузии D , вязкости η , теплопроводности λ

для чистых компонентов реакции и их бинарных смесей. Расчеты проведены для диапазона температур $T = 300 \div 4000$ К и давления $p = 1$ МПа.

Чтобы упростить рассмотрение 11-компонентной смеси газов, включающей в себя В, О, N, В₂, N₂, О₂, ВО, В₂О, ВО₂, В₂О₂, В₂О₃, принято допущение, что у молекул с близкими молекулярными массами коэффициенты бинарной диффузии, представляющие наибольший интерес, имеют малоотличимые значения. Отсюда по близости молекулярных масс компоненты смеси условно разделены на пять групп: 1) В, N, О, 2) В₂, N₂, ВО, 3) В₂О, ВО₂, 4) В₂О₂, 5) В₂О₃. Задача, таким образом, сводилась к определению коэффициентов переноса в первом приближении для N, N₂, ВО₂, В₂О₂, В₂О₃. Свойства азотных пар хорошо известны и нами не рассматривались.

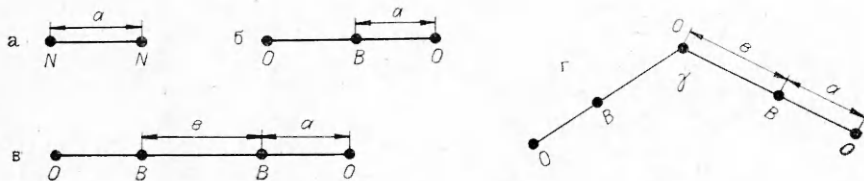
Необходимые для расчетов свойств переноса данные по параметрам потенциалов взаимодействия молекул для бора и его окислов в литературе практически отсутствуют. Приведенные в [2] параметры потенциала Леннарда — Джонса для ВО₂, В₂О₂, В₂О₃ получены из линейных соотношений или приближенных правил, использующих значения T и p в критических точках. Глубина потенциальной ямы для В₂О₂ в [2] принята равной глубине ямы для С₂Н₂. Для перекрестных же потенциалов данные по параметрам вообще отсутствуют. Обычно в таких случаях их определяют, используя некоторые полуэмпирические правила комбинирования потенциалов чистых веществ или их параметров. Учитывая недостаточность обоснованности данных [2] для молекул и то, что правила комбинирования довольно грубы, мы использовали их только для атомов и отказались от их применения для молекулярных смесей.

Параметры потенциалов взаимодействия окислов бора определялись с помощью известного полуэмпирического метода атом-атомных потенциалов (ААП), предложенного Мейсоном [3] и апробированного на многих молекулярных системах [4, 5]. Метод ААП получил хорошее подтверждение рядом прямых квантово-механических расчетов и сопоставлением с экспериментами для некоторых систем.

Потенциал взаимодействия двух молекулярных систем $V(R)$ в методе ААП выражается через потенциалы атом-атомных взаимодействий $V_{ij}(r_{ij})$ в виде $V(R) = \sum_{ij} V_{ij}$. Зависимость расстояний между атомами от взаимной ориентации молекул ведет к угловой зависимости для полной энергии взаимодействия. В предположении, что потенциал $\langle V(R) \rangle$ сферически симметричный, осреднение по ориентациям приводит к выражению:

$$\langle V(R) \rangle = \sum_i \sum_j \frac{1}{4a_i a_j R} \int_{R-a_i}^{R+a_i} \int_{s-a_i}^{s+a_i} ds \int V_{ij}(r_{ij}) dr, \quad (1)$$

где V_{ij} — потенциал взаимодействия между частицами i и j ; r_{ij} — расстояние между взаимодействующими атомами i и j ; a_i, a_j — расстояние от атомов i и j до центра тяжести молекулы, к которой они принадлежат; R — расстояние между центрами тяжести взаимодействующих молекул; θ_i — углы ориентации молекул; $s^2 = R^2 + a_j^2 + 2a_j R \cos \theta_j$ — рас-



Конфигурация и длины связей молекул.

a — N₂, $a = 1,06$ Å; b — ВО, $a = 1,27$ Å; c — ВО₂, $a = 1,22$ Å, $b = 1,70$ Å; d — В₂О₂, $a = 1,19$ Å, $b = 1,34$ Å, $\gamma = 135,8^\circ$.

Таблица 1

Пара молекул	ε_{ij} , К	r_m , Å	α	τ_{ij}	Пара молекул	ε_{ij} , К	r_m , Å	α	τ_{ij}
VO ₂ —VO ₂	822,6	4,53	28,81	4,216	B ₂ O ₃ —N	341,7	4,702	29,40	4,380
B ₂ O ₂ —B ₂ O ₂	280,7	6,557	46,50	6,224	B ₂ O ₂ —N ₂	420,9	4,954	31,73	4,631
B ₂ O ₃ —B ₂ O ₃	415,5	6,576	48,90	6,254	VO ₂ —N ₂	821,4	3,926	23,30	3,615
VO ₂ —N	552,2	3,670	20,67	3,355	B ₂ O ₃ —N ₂	522,2	4,957	32,54	4,639
B ₂ O ₂ —N	273,9	4,700	28,77	4,374	VO ₂ —B ₂ O ₂	457,2	5,540	37,60	5,225
					VO ₂ —B ₂ O ₃	561,4	5,556	38,75	5,237
					B ₂ O ₂ —B ₂ O ₃	341,6	6,567	47,70	6,239

стояние атома от центра координат, который расположен в центре масс одной из взаимодействующих молекул.

В качестве межатомного потенциала взаимодействия $V_{ij}(r_{ij})$ был выбран потенциал Леннарда — Джонса (12—6):

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

Здесь ε_{ij} — глубина потенциальной ямы межчастичного взаимодействия; σ_{ij} — расстояние, соответствующее нулевому межчастичному потенциалу взаимодействия. Параметры межатомных потенциалов, взятые по [2, 6], а также рассчитанные по соотношениям

$$\sigma_{ij} = 0,5(\sigma_{jj} + \sigma_{ii}), \quad \varepsilon_{ij} = (\sigma_{ii}^6 \sigma_{jj}^6 \varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2} / \sigma_{ij}^6, \quad (3)$$

приведены ниже.

Пары атомов	N—N	N—O	O—O	N—B	B—B	B—O
σ_{ij} , Å	2,495	2,563	2,631	2,380	2,265	2,448
ε_{ij} , К	419,0	351,2	295,6	1173,13	3331,0	975,7

Рассчитанные по методу ААП потенциальные кривые аппроксимировались затем модифицированным потенциалом Букингема — Корнера, который хорошо описывает потенциал как на больших, так и на малых расстояниях [7]:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{\alpha\varepsilon}{\alpha-6} \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha\left(1-\frac{r}{r_m}\right)\right) - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right], & r \geq r_m, \\ \frac{\alpha\varepsilon}{\alpha-6} \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha\left(1-\frac{r}{r_m}\right)\right) - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \exp\left(-4\left(\frac{r_m}{r}-1\right)^3\right) \right], & r \leq r_m. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь r_m — расстояние между частицами, соответствующее глубине потен-

Пары молекул	λ_{ij}						η_{ij}	
	$A_0 \cdot 10^3$	$A_1 \cdot 10^2$	$A_2 \cdot 10^2$	$A_3 \cdot 10^3$	$A_4 \cdot 10^4$	$A_5 \cdot 10^5$	$A_0 \cdot 10^6$	$A_1 \cdot 10^5$
VO ₂ —VO ₂	2,309	2,624	0,783	-4,168	7,603	-4,975	-2,783	3,124
B ₂ O ₂ —B ₂ O ₂	-0,562	2,755	-0,949	2,684	-3,893	2,221	-1,152	3,173
B ₂ O ₃ —B ₂ O ₃	-1,241	2,019	-0,535	1,152	-1,247	0,508	-2,416	3,127
VO ₂ —N	-6,491	7,186	-1,054	0,698	0,965	-1,240	-4,391	4,861
B ₂ O ₂ —N	-1,967	5,807	-1,946	5,491	-8,071	4,699	-1,401	4,135
B ₂ O ₃ —N	-3,693	2,841	-1,770	4,775	-6,783	3,845	-2,760	4,106
VO ₂ —N ₂	-2,728	3,466	-0,865	1,774	-1,862	0,748	-3,222	4,094
VO ₂ —N ₂	-3,086	3,471	0,065	-1,650	3,533	-2,472	-3,352	3,770
B ₂ O ₃ —N ₂	-2,509	-849	-0,462	0,378	0,374	-0,596	-3,214	3,650
VO ₂ —B ₂ O ₂	-1,992	2,299	-0,529	0,993	-0,938	0,327	-3,055	3,526
VO ₂ —B ₂ O ₃	-1,691	1,855	-0,274	0,194	0,211	-0,287	-2,885	3,165
B ₂ O ₂ —B ₂ O ₃	-1,119	1,680	-0,544	1,476	-2,107	1,200	-2,185	3,281

циальной ямы; α — параметр потенциала Букингема — Корнера (мера крутости).

Конфигурация и характерные размеры рассматриваемых молекул представлены на рисунке. Радиус атома азота $r_e = 0,53$ А. Для нахождения трех параметров $\bar{a} = \{\varepsilon, r_m, \alpha\}$ потенциала (4) использован нелинейный метод наименьших квадратов н-МНК [8, 9], сводящийся к минимизации квадратичного функционала

$$\Phi(a) = \sum_{j=1}^n \omega_j \left[\langle V_j(R) \rangle - \left(V^{\text{B-K}}(r) + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial a_k} \Delta a_k \right)_j \right]^2, \quad (5)$$

где n — количество точек; a_k — параметр; $V_j(R)$ — усредненный потенциал для j -го расстояния; $V^{\text{B-K}}(r)$ — потенциал Букингема — Корнера для j -го расстояния; ω_j — статистический вес j -й точки, значение которого назначалось с учетом априорной информации о погрешностях исходных данных и самой модели. Это позволяет получить погрешности определяемых параметров, содержащие все исходные оценки [8]. В данном случае из-за отсутствия достоверной информации о погрешностях исходных параметров и модели строго можно получить лишь погрешности самого метода н-МНК.

Параметры потенциала Букингема — Корнера для исследованных веществ вместе со значениями $\sigma_{ij}(V(\sigma) = 0)$ приведены в табл. 1.

Коэффициенты переноса рассчитывались по соотношениям [1]

$$\begin{aligned} \eta_{ij} &= 266,93 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\sqrt{2M_i M_j T / (M_i + M_j)}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}(T_{ij}^*)} \right), \text{ Па} \cdot \text{с}, \\ \lambda_{ij} &= 8,3 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{T(M_i + M_j) / 2M_i M_j}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}(T_{ij}^*)}}, \text{ Дж} / (\text{м} \cdot \text{с}), \\ D_{ij} &= 26,28 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\sqrt{T^3(M_i + M_j) / 2M_i M_j}}{\rho \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*}(T_{ij}^*)} \right), \text{ м}^2 / \text{с}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь M_i, M_j — молекулярные массы; $\Omega_{ij}^{(l,s)*}(T_{ij}^*)$ — приведенный интеграл столкновений.

$\Omega_{ij}^{(l,s)*}(T_{ij}^*)$ для потенциала Букингема — Корнера приведены в [7]. Для удобства коэффициенты переноса, рассчитанные по (6), аппроксимировались 6-членным полиномом вида

$$Q_{ij} = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 + A_4 T^4 + A_5 T^5. \quad (7)$$

Значения аппроксимационных коэффициентов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

η_{ij}				D_{ij}					
$A_2 \cdot 10^5$	$A_3 \cdot 10^6$	$A_4 \cdot 10^7$	$A_5 \cdot 10^8$	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
0,055	-1,470	3,153	-2,207	-0,370	0,310	7,592	-0,270	-0,045	0,0055
-1,058	2,967	-4,335	2,509	-0,363	1,229	4,244	-0,528	0,068	-0,0036
-0,799	1,682	-1,816	0,754	-0,0389	-0,0734	4,297	-0,7708	0,118	-0,0073
-0,713	0,472	0,653	-0,839	0,786	-4,236	27,250	-4,813	0,679	-0,0388
-1,385	3,910	-5,748	3,347	-1,192	4,091	13,250	-1,583	0,197	-0,01003
-1,323	3,568	-5,069	2,873	-0,974	2,841	12,930	-1,631	0,200	-0,0102
-1,021	2,096	-2,200	0,883	-0,082	-0,246	10,750	-1,907	0,287	-0,018
0,071	-1,792	3,838	-2,686	-0,564	0,462	11,640	-0,421	-0,067	0,008
-0,592	0,484	0,479	-0,763	0,324	-1,730	10,900	-2,113	0,325	-0,0203
-0,811	1,523	-1,438	0,561	-0,032	-0,295	7,262	-1,239	0,178	-0,0105
-0,467	0,331	0,360	-0,490	0,191	-1,055	6,977	-1,212	0,169	-0,0095
-1,063	2,882	-4,114	2,342	-0,306	0,900	3,917	-0,484	0,058	-0,0029

По изложенной схеме рассчитаны коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности для пары $N_2 - N_2$. Результаты сравнивались с данными, рекомендованными [10]. Расхождение между ними изменялось от 2 % в районе $T = 300$ К до 25 % в районе $T = 3000$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиршфельдер Дж., Кергис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
2. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания.— Т. III. Топлива на основе кислорода и воздуха: Справочник/Под ред. В. П. Глушко, В. Е. Алемасова и др.— М.: Атомиздат, 1973.
3. Vanderslice J. T. et al. Interactions between groundstate nitrogen atoms and molecules // J. Chem. Phys.— 1959.— 30, N 1.— P. 492—494.
4. Соколова Н. А., Тирский Г. А. Расчет и аппроксимации интегралов столкновений компонентов смесей, содержащих O, H, C, N, F, Na, S, Si и их соединения: Отчет института механики МГУ № 2857.— М., 1983.
5. Герасимов Г. Я., Калинин А. П., Люстерник В. Е. и др. Интегралы столкновений, потенциалы атомно-молекулярных и ионно-молекулярных взаимодействий компонентов воздуха до 20000 К/Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.— М., 1987.— № 5.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.— Т. III. Элементы V, Al, ... Ва и их соединения. Кн. 1. Вычисление термодинамических свойств: Справочник/Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича и др.— М.: Наука, 1981.
7. Reiter F. W. Zwischenmolekulare krafte in gasen // Ber. Bussenges. Phys. Chemie.— 1970.— В. 74.— S. 562—568.
8. Худсен Д. Статистика для физиков.— М.: Мир, 1970.
9. Фокин Л. Р., Славинская Н. А. Корреляция теплофизических свойств разреженных газовых смесей на примере Ar — Xe/TBT.— 1987.— 25, № 1.— С. 46—51.
10. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.

г. Кишинев

Поступила в редакцию 23/1 1990

УДК 534.222

Н. Н. Смирнов

МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ ДИСПЕРГИРУЮЩИХСЯ ТОПЛИВ

Исследованию распространения конвективного горения в каналах, трещинах и порах в твердых топливах посвящено большое количество работ [1—6]. При этом в большинстве из них используются модели, учитывающие различие давлений в газе и напряжений в конденсированной фазе. Горение аэрозвесей унитарных топлив также достаточно подробно исследовано (см. [7] и указанную там литературу), причем давление в частицах предполагается равным давлению в газе. В работе [6] учитывается возможность объединения двух указанных моделей.

При горении пористых топлив на некотором этапе возможно диспергирование заряда на отдельные частицы и крупные агломераты, которые продолжают гореть. В момент диспергирования объемное содержание конденсированной фазы еще достаточно велико и частицы могут взаимодействовать друг с другом. По мере выгорания частиц их объемное содержание уменьшается и в конечном итоге имеет место течение однофазной газовой смеси. При диспергировании ввиду нестационарности процесса разрушения и различных диаметров пор в момент разрушения образуются частицы различных размеров и форм, что определяет различие в законах горения частиц разных видов. Однако полидисперсность смеси и взаимодействие частиц друг с другом и между частицами различных видов в задачах горения до настоящего времени не учитывались.

Цель данной работы — разработка замкнутой математической модели для описания нестационарных процессов горения пористых, сжимаемых,