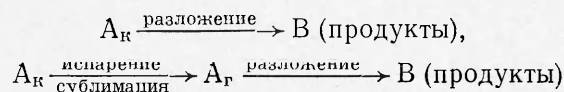


**СТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ РАЗЛАГАЮЩИХСЯ
И ИСПАРЯЮЩИХСЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ**

*В. А. Струнин, А. Н. Фирсов, К. Г. Шкадинский,
Г. Б. Манелис*

В известной модели Беляева — Зельдовича [1, 2] рассматриваются легколетучие конденсированные вещества, скорость горения которых лимитируется процессами, протекающими в газовой фазе. С другой стороны, когда вещество труднолетучее, скорость горения может определяться химической реакцией в конденсированной фазе в диапазоне температур, зависящих от давления насыщенного пара вещества [2, 3]. Режим горения с испарением, при котором оба процесса — реакция в конденсированной фазе и газофазная реакция — влияют на скорость горения, требует специального исследования, так как горение ряда взрывчатых веществ (например, перхлората аммония) может протекать именно в таком режиме [4]. Многозонные режимы горения, в которых стабильность была обусловлена последовательностью химического превращения по схеме $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$, исследовались в работах [5—7].

Постановка задачи. Рассматриваются процессы, развивающиеся по следующей схеме:



(индекс к относится к конденсированной среде, индекс г — к газовой фазе). По своему химическому механизму обе реакции не зависят друг от друга и идут параллельно. Рассматривается случай реакции первого порядка. Предполагается, что в порах разлагающегося вещества происходит процесс парообразования, имеющий равновесный характер. Исчезновение конденсированной фазы приводит к образованию поверхности горения. Процесс диспергирования здесь не рассматривается, теплофизические параметры считаются постоянными, поры предполагаются сообщающимися, а пористость настолько развитой, что отсутствует существенный перепад давлений.

В условиях принятых допущений горение описывается следующей системой уравнений:

закон сохранения массы газа с плотностью $\rho = \rho_c + \rho_n$

$$(\partial/\partial t) \cdot \rho \eta + (\partial/\partial x) \cdot \rho \eta u = \rho_0 (\partial/\partial t) \eta;$$

закон сохранения массы газообразного продукта

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_n \eta + \frac{\partial}{\partial x} \rho_n \eta u = k_k \rho_0 (1 - \eta) + k_r \rho_c \eta + \frac{\partial}{\partial x} \left[D \rho \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho_n}{\rho} \right) \right];$$

закон сохранения энергии

$$c[\rho\eta + \rho_0(1-\eta)]\frac{\partial T}{\partial t} + c\rho\eta u\frac{\partial T}{\partial x} = \lambda\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q_K k_K \rho_0(1-\eta) + (Q_K + Q_c)\rho_c\eta k_T - Q_c\left[\rho_0\frac{\partial}{\partial x}\eta - k_K\rho_0(1-\eta)\right];$$

закон испарения

$$p_c = RT\rho_c/\mu_c = Be^{-L/RT};$$

уравнение состояния

$$p = RT(\rho_c/\mu_c + \rho_n/\mu_n) = p_0 = \text{const.}$$

Условия перед фронтом горения: $T(-\infty) = T_0$; $\eta(-\infty) = 0$.

Здесь ρ_0 — начальная плотность конденсированной фазы, ρ_c — плотность испарившегося вещества, ρ_n — плотность газообразных продуктов реакции, η — глубина выгорания конденсированной фазы, t — время, x — координата, μ_c — молекулярный вес испарившегося вещества, μ_n — средний молекулярный вес продуктов, u — скорость газа, λ — коэффициент теплопроводности, c — теплоемкость, D — коэффициент диффузии, R — газовая постоянная, T — температура, $k_K = k_{ок} \exp(-E_K/RT)$ — константа скорости разложения в конденсированной фазе, $k_T = k_{ог} \exp(-E_T/RT)$ — константа скорости разложения в газовой фазе, $p_c = B \exp(-L/RT)$ — давление насыщенного пара вещества, Q_K — тепловой эффект разложения в конденсированной фазе, Q_c — тепловой эффект испарения, $D = D(\eta)$, если $0 < \eta \leq 1$ и $D = D_0$, если $\eta = 1$, $D(\eta)$ — некоторая эмпирическая функция (равна нулю, когда диффузией в пористом веществе можно пренебречь).

Решение данной системы уравнений в форме бегущей волны $z = x + \omega t$ (ω — ее скорость) определяет структуру волны горения. При этом система дифференциальных уравнений в частных производных превращается в систему обыкновенных дифференциальных уравнений, которая после ряда преобразований и перехода к новой независимой переменной $T(z)$ принимает вид

$$c\omega\rho_0(T-T_0) - \rho_n\eta(Q_K + Q_c)(\omega + u) + Q_c\rho_c\omega\eta = y[\lambda + D(\eta)\rho(Q_K + Q_c)ds/dT], \quad (1)$$

$$\lambda dy/dT = c\omega\rho_0 - (Q_K + Q_c)[k_K\rho_0(1-\eta) + k_T\rho_c\eta]/y + Q_c\rho_0\omega \cdot d\eta/dT, \quad (2)$$

$$s = \rho_c/\rho, \quad \rho = \rho_c + \rho_n, \quad \rho_c = p_c(T)/RT, \quad y = dT/dz, \quad (3)$$

$$p_0 = RT\rho[s/\mu_c + (1-s)/\mu_n], \quad \omega\rho_0\eta = \omega\rho\eta + \rho\eta u.$$

Условия перед фронтом волны:

$$T = T_0, \quad \eta = 0, \quad y = 0, \quad (4)$$

условия за фронтом волны:

$$T = T_r = T_0 + Q_K/c, \quad \eta = 1, \quad \rho = \rho_n, \quad y = 0.$$

Будем искать решение системы (1)–(3), удовлетворяющее (4), с условием, что скорость реакции в малой окрестности начальной температуры равна нулю. Значение скорости волны горения определим, воспользовавшись условиями за фронтом. Система (1)–(3) обладает рядом особенностей, которые необходимо учесть при составлении расчетного алгоритма. Во-первых, вид системы меняется при смене фаз, во-вторых из-за большого разброса параметров возможны зоны с резким изменением определяемых переменных, в-третьих, имеется особая точка.

Легко показать, что $T = T_r$, $y = 0$ — особая точка типа «седла», се-

парабола которой $y = a(T - T_r)$, где

$$a = \frac{(\omega \rho_0 - \sqrt{1 + 4k_r D \rho_{\Pi}^2 / \omega \rho_0^2})}{2D \rho_{\Pi}}$$

Так как температура поверхности (где η достигнет единицы) заранее не известна, то интегральную кривую необходимо определить из начальной температуры до температуры горения, хотя из-за неустойчивости седловой точки обычно поступают наоборот. Вблизи особой точки численное решение сращивалось с асимптотическим приближением.

Расчет пограничных слоев (зон с резким изменением переменных) накладывал некоторые ограничения на выбор шага по температуре. Наличие пограничных слоев вызвано, с одной стороны, сильной зависимостью скорости реакции от температуры, с другой — предположением о квазистационарности процесса парообразования и его сильной зависимостью от температуры. Весь диапазон изменения температур разбивался на несколько зон: прогрев конденсированной фазы, превращение конденсированной фазы, прогрев газовой фазы и превращение газовой фазы.

Счет велся в два этапа: первый этап соответствовал $\eta < 1$, второй $\eta = 1$. На первом этапе учитывались испарение и разложение конденсированной фазы. Из разностных аналогов (1), (2) находились y и η , с помощью (3) — все остальные величины. На втором этапе из (1), (2) определялись s и y , а с помощью (3) — остальные неизвестные. Скорость горения находилась методом «пристрелки».

В результате расчета получали следующие характеристики фронта: распределение температур, концентраций, теплового потока и скоростей тепловыделения, а также интегральные тепловые характеристики:

тепловыделение за счет реакции в конденсированной фазе

$$\Delta Q_{\text{к}} = \frac{Q_{\text{к}}}{\omega} \int_{-\infty}^0 k_{\text{к}} (1 - \eta) dz;$$

тепловыделение за счет газовой фазной реакции в порах

$$\Delta Q_{\text{г(к)}} = \frac{Q_{\text{к}} + Q_{\text{с}}}{\rho_0 \omega} \int_{-\infty}^0 k_{\text{г}} \rho_{\text{с}} \eta dz;$$

затраты тепла на сублимацию

$$\Delta Q_{\text{с}} = \frac{Q_{\text{с}}}{\rho_0 \omega} \int_{-\infty}^0 \left[\rho_0 \omega \frac{d\eta}{dz} - k_{\text{к}} \rho_0 (1 - \eta) \right] dz;$$

теплоприход из газовой фазы

$$\Delta Q_{\text{г}} = \frac{\lambda}{\rho_0 \omega} \frac{dT}{dz} \Big|_0.$$

В качестве основной цели была поставлена задача исследовать общие закономерности процесса горения для сформулированной модели. Кроме того, предполагалось использовать ее для расчета характеристик горения перхлората аммония, параметры которого были приняты в качестве эталонных [8, 9]: $k_{\text{к}} = 10^9 \exp(-32\,000/RT)$ с⁻¹; $k_{\text{г}} = 6,7 \times 10^{12} \exp(-43\,300/RT)$ с⁻¹; $p_{\text{с}} = 4,79 \cdot 10^7 \exp(-28\,750/RT)$ атм; $Q_{\text{к}} = 300$ кал/г; $Q_{\text{с}} = 490$ кал/г; $\rho_0 = 1,9$ г/см³; $c = 0,3$ кал/(г·град.); $\lambda_{\text{к}} = 10^3$ кал/(см·с·град.); $\lambda_{\text{г}} = 10^{-4}$ кал/(см·с·град.); $\mu_{\text{к}} = 30$; $\mu_{\text{с}} = 60$.

В зависимости от конкретных значений исходных параметров здесь наблюдается, как и в случае последовательных реакций [5], переход от режима горения в конденсированной фазе к газовой фазе.

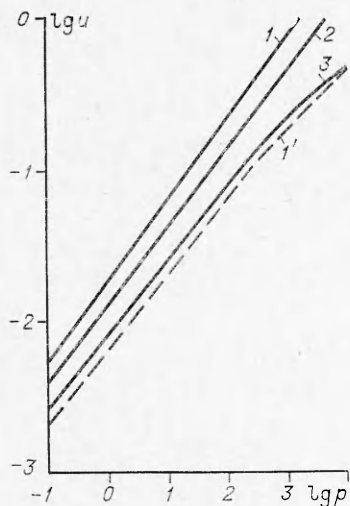


Рис. 1. Зависимость скорости горения (u , см/с) от давления (p , атм). 1 — к(г)-вариант; 2 — г-вариант; 3' — к-вариант (приближенное решение); 3 — к-вариант (численный счет).

В случае (к-вариант), когда скорость реакции в конденсированной фазе относительно велика и ведет процесс горения ($k_{ок}=10^9 \text{ с}^{-1}$, $k_{ог}=6,7 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$), пар разлагается практически в режиме догорания. Температура поверхности, вблизи которой протекает основная часть реакции, определяется законом испарения и термическими константами разложения. Концентрации паров вещества в порах и газовой зоне у границы раздела фаз различаются слабо. Зависимость скорости горения от давления (рис. 1, 3) в широком диапазоне давлений близка к линейной в логарифмических координатах; отклонение от линейности наблюдается при высоких давлениях. Штриховая линия соответствует приближенному решению [3] (теплота сублимации при этом учитывалась только в тепловом балансе на поверхности горения). Отличие от точного счета не превышает 20%.

Другой крайний случай (г-вариант) осуществляется, когда доля реакции в конденсированной фазе в общем разложении вещества относительно мала ($k_{ок}=10^5 \text{ с}^{-1}$, $k_{ог}=6,7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$). При низких давлениях в конденсированной и газовой фазах вблизи поверхности оказывается справедливым михельсоновское распределение температур. Естественно, что на границе раздела фаз имеется скачок теплового потока, связанный с затратами тепла на сублимацию. При более высоких давлениях, несмотря на относительно небольшую величину константы скорости разложения конденсированного вещества и, следовательно, очень малый суммарный объем пор, в приповерхностном слое появляется узкая зона тепловыделения. Она обусловлена разложением в порах испаряющегося вещества, концентрация которого здесь значительно превышает его концентрацию в газовой зоне. Такое распределение связано с предположением об от-

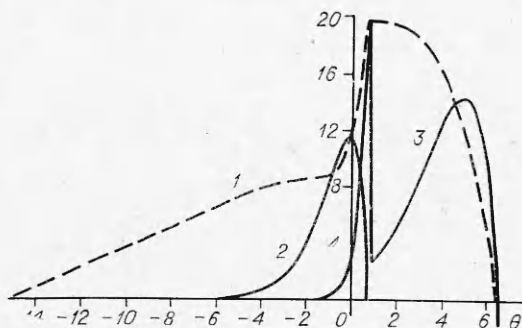


Рис. 2. Относительные тепловые характеристики во фронте горения в зависимости от безразмерной температуры $\theta = (T - T_{кип})E/RT_{кип}^2$ в к(г)-варианте.

1 — тепловой поток $\lambda dT/dx$, отнесенный к своему максимальному значению; 2 — скорость тепловыделения в конденсированной фазе, отнесенная к максимальной скорости тепловыделения; 3 — скорость тепловыделения в газовой фазе, отнесенная к максимальной скорости тепловыделения.

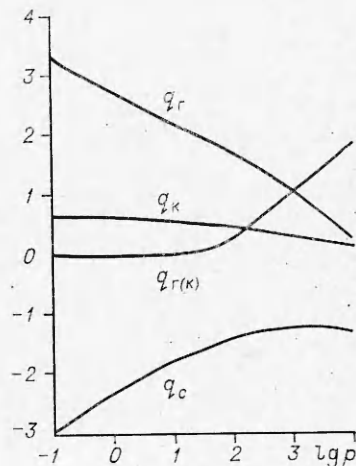


Рис. 3. Изменение с давлением (p , атм) относительных величин тепловыделения в конденсированной фазе q_k , тепловыделения в газовой фазе в порах q_c и теплоприхода из газовой фазы q_g в к(г)-варианте.

существовании диффузии и о равновесном характере испарения в порах. По мере повышения давления зона тепловыделения в газовой фазе приближается к поверхности раздела фаз, и температура поверхности попадает в характерный интервал тепловыделения.

Горение, когда его скорость определяется процессами в обеих фазах ($k_{ок} = 10^9 \text{ с}^{-1}$, $k_{ог} = 6,7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$), соответствует режиму слияния зон (к(г)-вариант). На рис. 2 показаны характерные кривые зависимости теплового потока и скоростей тепловыделения от температуры во фронте, а на рис. 3 — интегральные тепловые характеристики конденсированной фазы, отнесенные к приросту энтальпии, в функции давления. Здесь $q_k = \Delta Q_k / c(T_{\pi} - T_0)$ — тепловыделение за счет реакции в конденсированной фазе,

$$q_c = -\Delta Q_c / c(T_{\pi} - T_0) \text{ — затраты тепла на сублимацию,}$$

$$q_{г(к)} = \Delta Q_{г(к)} / c(T_{\pi} - T_0) \text{ — тепловыделение за счет газодвухфазной}$$

реакции в порах, $q_r = \Delta Q_r / c(T_{\pi} - T_0)$ — теплоприход из газовой фазы. В этом случае теплоприход, поступающий из газовой фазы в конденсированную, сравним с тепловыделением от реакции в конденсированной фазе. С увеличением давления уменьшаются величины q_k и q_r в связи с уменьшением абсолютной величины q_c . Тепловыделение в порах $q_{г(к)}$ при низких давлениях мало, но при высоких давлениях растет и может превышать первые два источника тепла. Температура поверхности горения, несмотря на большую величину теплоприхода из газовой фазы, растет сравнительно слабо по сравнению со случаем отсутствия газодвухфазной реакции (рис. 4). Это объясняется усилением парообразования и соответствующим увеличением затрат тепла на этот процесс. Аналогично в результате возрастания скорости газодвухфазной реакции в порах при повышении давления начинает увеличиваться количество пара и затраты тепла на сублимацию (см. рис. 3, 4). Таким образом, сублимация играет стабилизирующую роль: при всяком новом источнике тепла доля испарившегося вещества увеличивается и температура поверхности горения изменяется относительно слабо.

Скорость горения в смешанном режиме (рис. 1, 1) выше скоростей горения, рассчитанных для чисто газодвухфазного и твердофазного вариантов, и равна приблизительно сумме этих скоростей (см. таблицу), т. е. $v_{к(г)} \approx v_k + v_r$. Эта закономерность выполняется в довольно широком диапазоне изменения различных параметров. Отношение соответствующих скоростей горения v_k/v_r изменялось от 0,21 до 21, а q_k/q_r в смешанном варианте от 0,06 до 1070. Естественно, что это правило хорошо выполняется, когда величина v_k/v_r намного больше или намного меньше 1 и процесс горения управляется практически только одной зоной. Но и в смешанном режиме, когда $v_k/v_r \approx 1$, выполнимость правила соблюдается с точностью не хуже $\sim 15\%$. Правило сложения скоростей однозонного горения, которые легко рассчитываются по приближенным формулам [3, 10], может служить простой и достаточно точной оценкой скоростей горения в режиме двухзонного горения. Обоснованием этого правила можно считать химическую параллельность и следовательно, кинетическую независимость реакций в газовой и конденсированной фазах. Последние в процессе горения при определенных условиях (сильное различие кинетических и теплофизических параметров) формируются в две по-

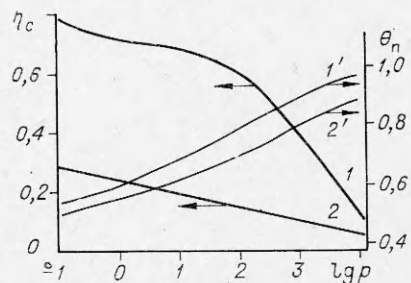


Рис. 4. Изменение с давлением (p , атм) безразмерной температуры поверхности горения $\theta_{\pi} = (T_{\pi} - T_{кип}) \times E / RT_{кип}^2$ и глубины сублимации η_c . 1, 1' — к(г)-вариант; 2, 2' — к-вариант.

Параметры					$v_k \cdot 10^2$, см/с	$v_r \cdot 10^2$, см/с
$k_{ог}$, с ⁻¹	B , атм	L , ккал/моль	$\frac{\lambda_r}{\lambda_k}$	p , атм		
$6,7 \cdot 10^{12}$	$4,79 \cdot 10^7$	28,75	1	1	0,84	1,26
			1	10	2,61	3,97
			1	100	7,78	13,25
$6,7 \cdot 10^{12}$	$1,35 \cdot 10^3$	14,375	1	0,1	0,15	0,40
			1	1	1,36	1,30
			1	10	10,1	5,5
$6,7 \cdot 10^{10}$	$4,79 \cdot 10^7$	28,75	0,1	10	2,61	0,126
$6,7 \cdot 10^{12}$	$4,79 \cdot 10^7$	28,75	0,1	10	2,61	1,26
$6,7 \cdot 10^{14}$	$4,79 \cdot 10^7$	28,75	0,1	10	2,61	12,6

следовательные, пространственно отдельные зоны, одна из которых ведет горение, но в иных условиях сливаются или протекают одновременно (например, реакция в порах) и, следовательно, совместно влияют на скорость горения. Таким образом, параллельные химические реакции ведут себя в условиях горения — условиях адиабатического реактора с тепло- и массообменом — как и в обычных изотермических условиях разложения, где это правило сложения скоростей выполняется абсолютно точно.

Зависимость скорости горения от давления и начальной температуры в смешанном режиме также определяется обеими зонами. Коэффициент давления ν и температурный коэффициент β рассчитывались по формулам

$$\nu = \lg(v_1/v_2) / \lg(p_1/p_2),$$

где $p_1/p_2 = 10$;

$$\beta = 2(v_1 - v_2) / (v_1 + v_2) (T_{01} - T_{02}).$$

где $T_{01} - T_{02} = 10^\circ$.

Характер изменения ν и β с давлением в смешанном режиме (рис. 5) соответствует в качественном отношении горению в конденсированной фазе: падение ν при повышении давления и минимум на кривой $\beta(p)$ (в газофазном горении ν и β не меняются при изменении давления). Появление максимума на кривой $\nu(p)$ в смешанном режиме связано с усилением реакции в порах при высоких давлениях.

Когда v_k и v_r одного порядка, то приближенно можно записать

$$v_k + v_r \approx 2\sqrt{v_k v_r},$$

а так как $v_k \sim p^{\nu_k}$, $v_r \sim p^{\nu_r}$, то $v_{k(r)} \approx (v_k + v_r)/2$. Выполнимость этого правила хорошо подтверждается данными таблицы. Для однозонного горения величина ν , естественно, равна коэффициенту давления ведущего процесса.

Температурный коэффициент скорости горения β в смешанном режиме принимает значения, промежуточные между значениями β для вариантов однозонного горения.

При сопоставлении результатов счета с экспериментальными данными для перхлората аммония следует отметить, что использованные кинетические кон-

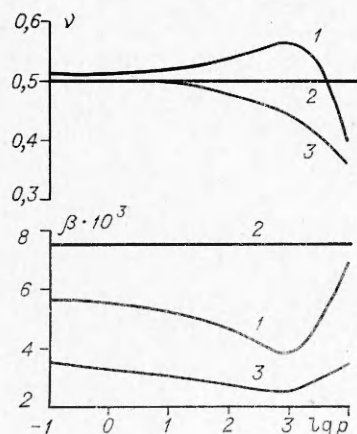


Рис. 5. Зависимость безразмерного коэффициента давления ν и температурного коэффициента β (1/град) от давления (p , атм).

1 — к(г)-вариант; 2 — г-вариант; 3 — к-вариант.

$\frac{v_k}{v_r}$	$(v_k + v_r) \cdot 10^2$, см/с	$v_{k(r)} \cdot 10^2$, см/с	$\frac{v_k + v_r}{v_{k(r)}}$	v_k	v_r	$\frac{v_k + v_r}{2}$	$v_{k(r)}$
0,67	2,10	1,84	1,14				
0,66	6,58	6,14	1,07	0,47	0,5	0,49	0,52
0,59	21,0	21,2	0,99				
0,38	0,55	0,59	0,93				
1,04	2,66	3,00	0,89	0,91	0,5	0,71	0,74
1,84	15,6	17,7	0,88				
21	2,74	2,61	1,05	—	—	—	—
2,1	3,87	3,40	1,14	—	—	—	—
0,21	15,2	15,4	0,99	—	—	—	—

станты разложения перхлората аммония в твердой фазе и распада хлорной кислоты в газовой фазе, а также температурная зависимость давления насыщенного пара не передают в полной мере сложный и специфический характер процессов при высоких температурах в условиях горения. В частности, следует иметь в виду образование жидкой фазы на поверхности горения, влияние аммиака на распад хлорной кислоты в парах, уменьшение теплоты испарения при повышении температуры и т. д. По-видимому, это частично является причиной того, что рассчитанные значения скорости горения перхлората аммония (1,2 мм/с при 100 атм) почти на порядок меньше экспериментальных, хотя в теории горения совпадение расчета с экспериментом в пределах одного порядка считается приемлемым.

Коэффициент давления ($\nu=0,53$) близок к экспериментальному в области давлений 70—140 атм ($\nu \approx 0,5$ [11]). Температурный коэффициент ($\beta=3,8 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$) несколько выше, чем в эксперименте ($\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$). Существование минимума на кривой $\beta(p)$ согласуется с экспериментальными данными [12].

Отделение Института
химической физики АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
9/X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1938, 12, 94.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
3. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1968, 4, 4, 584.
4. О. П. Коробейничев, А. С. Шмелев, А. В. Татевосян. ФГВ, 1972, 8, 3, 378.
5. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4, 591.
6. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6, 99.
7. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1973, 6, 1049.
8. G. V. Manelis, V. A. Strunin. Comb. Flame, 1971, 17, 69.
9. R. Gilbert, P. W. M. Jacobs. Comb. Flame, 1971, 17, 3, 343.
10. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1, 143.
11. T. L. Voggs. AIAA J., 1970, 8, 5, 867.
12. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. Докл. АН СССР, 1969, 185, 2, 346.