

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Струнина, В. Т. Мартемьянова и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
2. В. И. Ермаков, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1976, 12, 2.
3. А. Г. Струнина, В. И. Ермаков, В. В. Барзыкин. Влияние теплотерь и теплофизических параметров на процесс зажигания безгазовых систем волной горения. Препринт, Черногловка, 1978.
4. В. И. Ермаков, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин. Экспериментальное исследование влияния теплотерь на процесс зажигания безгазовых систем волной горения. Препринт, Черногловка, 1978.
5. А. Г. Струнина, Н. И. Ваганова, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1977, 13, 6.
6. А. Г. Струнина, В. И. Ермаков, Э. А. Аверсон. ФГВ, 1979, 15, 4.
7. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
8. A. G. Merzhanov, A. E. Averson. Comb. and Flame, 1971, 16, 89.
9. А. А. Ковальский, С. С. Хлевной, В. Ф. Михеев. ФГВ, 1967, 3, 4.

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В. А. Струнин, Г. Б. Манелис

(Черногловка)

Ввиду сложности и многообразия физико-химических процессов, протекающих при горении смесевых топлив, и связанных с этим трудностей их математического описания в литературе широко представлены схемы и модели, в той или иной степени идеализирующие реальный процесс горения, при этом, на первых этапах исследования, основное внимание уделялось газофазным реакциям.

В [1] выражение для скорости горения получено путем рассмотрения линейной комбинации газофазных зон протекания химической реакции и гранулярной диффузии. В [2] введено понятие о «зоне влияния» — газовой зоне, определяющей скорость горения. Температуру в ней предлагалось находить из экспериментальной величины температурного коэффициента при заданной энергии реакции. В [3] развилась модель, где разложение горючего и окислителя считалось эндотермическим процессом, а выделение тепла предполагалось происходящим в ходе гетерогенной реакции окисления горючего и газофазного разложения окислителя на второй стадии. В основу модели [4] положены различные типы пламен — кинетические и диффузионные. Процесс в конденсированной фазе описывался законом пиролиза.

Выводы, следующие из газофазных представлений о механизме горения смесевых топлив, не могли, однако, с достаточной полнотой объяснить закономерности горения, наблюдавшиеся в эксперименте, а в некоторых случаях противоречили им. В то же время в ряде работ [5—12] сделаны определенные заключения о важной роли процессов, происходящих в конденсированной зоне горения. Все это стимулирует развитие подхода к механизму горения смесевых систем, основанного на этих процессах.

Постановка задачи, решение и анализ

Модель состоит из следующих положений:

- 1) рассматриваются только процессы в конденсированной зоне;
- 2) скорость горения кинетически лимитирована разложением окислителя;
- 3) смесевая система считается квазигомогенной и одномерной;
- 4) теплофизические свойства полагаются постоянными.

В качестве основной ставится задача нахождения (в рамках такого упрощенного подхода) связей между кинетическими и термодинамическими свойствами компонентов, которые проявляются при их превращении в конденсированной зоне, и характеристиками горения (скорость, ее зависимость от давления, начальной температуры, дисперсности и добавок и тепловая устойчивость).

Рассматриваются следующие процессы: 1) экзотермическое разложение окислителя; 2) эндотермическое разложение горючего; 3) окисление горючего продуктами разложения окислителя; 4) поверхностные процессы уноса компонентов — сублимация, испарение, диспергирование, идущие с поглощением тепла. В общем виде они описываются уравнениями

$$\lambda \cdot d^2T/dx^2 + c\rho u \cdot dT/dx + Q_1\omega_1 - Q_2\omega_2 + Q_3\omega_3 = 0, \quad (1)$$

$$\rho u \cdot d\eta/dx + \omega_1 = 0, \quad (2)$$

$$\rho u \cdot d\varphi/dx + \omega_2 = 0, \quad (3)$$

$$\rho u \cdot d\gamma/dx + \omega_3 = 0. \quad (4)$$

Граничные условия:

$$x = \infty \quad \eta = 0, \quad \varphi = 0, \quad \gamma = 0, \quad T = T_0,$$

$$x = 0 \quad \eta = \eta_{\text{п}}, \quad \varphi = \varphi_{\text{п}}, \quad \gamma = \gamma_{\text{п}}, \quad T = T_{\text{п}}.$$

Здесь x — координата; T — температура; η — глубина разложения окислителя; φ — глубина разложения горючего; γ — глубина окисления горючего; ω — скорость реакции; u — скорость горения; Q — тепловой эффект реакции; ρ — плотность топлива; λ — коэффициент теплопроводности; c — теплоемкость; индексы: 1 — разложение окислителя, 2 — разложение горючего, 3 — окисление горючего, п — поверхность горения.

Первый интеграл (1) дает тепловой баланс в конденсированной зоне

$$c(T_{\text{п}} - T_0) = Q_1\eta_{\text{п}} - Q_2\varphi_{\text{п}} + Q_3\gamma_{\text{п}} \quad (5)$$

$$\text{при условии } (dT/dx)_{x=0} = 0.$$

Для определения скорости горения получается выражение

$$u^2 = \frac{2\lambda \int_{T_0}^{T_{\text{п}}} (Q_1\omega_1 - Q_2\omega_2 + Q_3\omega_3) dT}{c^2\rho^2 (T_{\text{п}} - T_0)^2}. \quad (6)$$

Глубины превращения компонентов на поверхности горения ($\eta_{\text{п}}$, $\varphi_{\text{п}}$ и $\gamma_{\text{п}}$) должны находиться из дополнительных условий.

В смесевых топливах содержание окислителя больше, чем горючего, поэтому будем считать, что условия на поверхности горения определяются поведением окислителя: его разложением, сублимацией и диспергированием, а глубина превращения горючего зависит от глубины превращения окислителя и отношения скоростей реакций. Разделив (3) и (4) на (2) и проинтегрировав, получим

$$\varphi_{\text{п}} = \int_0^{\eta_{\text{п}}} \frac{\omega_2}{\omega_1} d\eta \simeq \frac{\omega_2(T_{\text{п}})}{\omega_1(T_{\text{п}})} \eta_{\text{п}}, \quad (7)$$

$$\gamma_{\text{п}} = \int_0^{\eta_{\text{п}}} \frac{\omega_3}{\omega_1} d\eta \simeq \frac{\omega_3(T_{\text{п}})}{\omega_1(T_{\text{п}})} \eta_{\text{п}}. \quad (8)$$

Скорости разложения окислителя и горючего представим в виде

$$\omega_1 = \rho k_{01} \exp(-E_1/RT), \quad \omega_2 = \rho k_{02} \exp(-E_2/RT). \quad (9)$$

Скорость окисления горючего в кинетическом и диффузионно-кинетическом режимах запишется следующим образом:

$$\omega_3 = s \rho_r^n k_{03} \exp(-E_3/RT), \quad (10)$$

$$\omega_3 = s \rho_r k_3 k_D / (k_3 + k_D), \quad k_3 = k_{03} \exp(-E_3/RT), \quad k_D \sim D, \quad (11)$$

где E — энергия активации; k_0 — предэкспонент; ρ_r — плотность газа-окислителя; s — удельная поверхность взаимодействия компонентов; D — коэффициент диффузии; n — коэффициент.

С учетом (7)–(10) преобразуем (5) и (6)

$$u^2 \simeq \frac{A}{(T_r - T_0)^2} \left(Q_1 k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT_r}} - Q_2 k_{02} e^{-\frac{E_2}{RT_r}} + Q_3 \frac{s \rho_r^n}{\rho} k_{03} e^{-\frac{E_3}{RT_r}} \right), \quad (12)$$

$$T_r = T_0 + \left(\frac{Q_1}{c} - \frac{Q_2 k_{02}}{c k_{01}} e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT_r}} + \frac{Q_3 s \rho_r^n k_{03}}{c \rho k_{01}} e^{-\frac{E_3 - E_1}{RT_r}} \right) \eta_{\text{п}}, \quad (13)$$

где $A = 2\lambda R T_{\text{п}}^2 / c^2 \rho E_1$.

В данной модели существенно определение глубины разложения окислителя $\eta_{\text{п}}$. Рассмотрим два случая.

1) Величина $\eta_{\text{п}}$ постоянна. Поверхность горения формируется только за счет процесса диспергирования, глубина которого также предполагается постоянной: $\eta_{\text{п}} = 1 - \eta_{\text{г}} = \text{const}$. Это довольно грубое приближение, так как на самом деле диспергирование зависит от давления, прочностных свойств разлагающегося вещества и других параметров [5, 13, 14], что, к сожалению, невозможно выразить в виде строгих соотношений. Но как одно из возможных и самых простых данное приближение полезно для выявления некоторых закономерностей горения.

Из (12) и (13) видно, что, поскольку $T_{\text{п}}$ изменяется пропорционально тепловым вкладам реакций, скорость горения становится чрезвычайно чувствительной к изменению теплового баланса в конденсированной фазе, вызванному, например, уменьшением размера частиц компонентов (рис. 1). Поэтому этот случай можно назвать случаем *сильной связи* между характеристиками горения и исходными параметрами. Если с кинетическими константами горючего скорость горения связана одно-

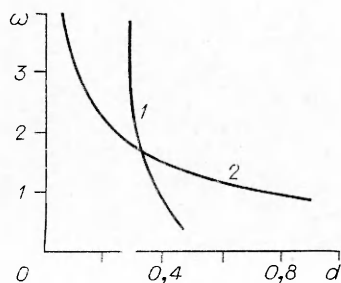


Рис. 1. Зависимость скорости горения $\omega = u^2 Q_1 / A k_{01} c^2$ от размера частиц d в безразмерном виде.

* 1 — $\eta_{\text{п}} = \text{const}$; 2 — $\eta_{\text{п}} = \text{var}$.

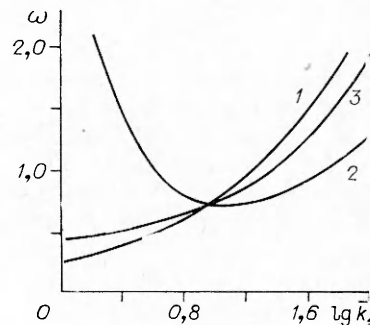


Рис. 2. Зависимость скорости горения ω от константы скорости разложения окислителя k_1 (при $k_3 = \text{const}$) в безразмерном виде.

1 — чистый окислитель; 2, 3 — смешанные составы:
2 — $\eta_{\text{п}} = \text{const}$, 3 — $\eta_{\text{п}} = \text{var}$.

значно, то от кинетики разложения окислителя она зависит сложным образом. При малых значениях k_1 (термостабильный окислитель) глубина окисления горючего становится большой, так как $\gamma_{II} \sim k_3/k_1$, а скорость горения выше, чем у чистого окислителя (рис. 2). При больших k_1 (нестойкий окислитель) горючее не успевает окислиться в конденсированной зоне. Поэтому скорость горения с учетом затрат тепла на нагрев и деструкцию горючего может оказаться меньше скорости горения чистого окислителя, если теплоприход из газовой фазы не компенсирует эти затраты.

Зависимость скорости горения от давления выражается через коэффициент v следующим образом:

$$v = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p} = \frac{nq_3}{2F} \left[1 + \frac{E_1(T_{II} - T_0)}{RT_{II}^2} \right]. \quad (14)$$

Коэффициент $\psi = \partial \ln u / \partial \ln g$, который учитывает степень зависимости скорости горения от действия различных факторов g , изменяющих баланс тепла в конденсированной зоне (дисперсность компонентов, тепловой эффект реакций, концентрация каталитических и энергетических добавок), имеет тот же вид, что и формула (14), если принять $\omega_3 \sim g^n$.

При нахождении температурного коэффициента скорости горения принимаем во внимание, наряду с экспонентой, также член $1/(T_{II} - T_0)^2$:

$$\beta = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0} = \frac{(1 - q_2 + q_3) E_1 + q_2 E_2 - q_3 E_3}{2RT_{II}^2 F}. \quad (15)$$

Здесь

$$F = 1 + \frac{[(q_3 - q_2) E_1 + q_2 E_2 - q_3 E_3] (T_{II} - T_0)}{RT_{II}^2};$$

$$q_1 = \frac{Q_1 \eta_{II}}{c (T_{II} - T_0)}, \quad q_2 = \frac{Q_2 \varphi_{II}}{c (T_{II} - T_0)}, \quad q_3 = \frac{Q_3 \gamma_{II}}{c (T_{II} - T_0)}$$

относительные тепловые вклады реакций;

$$\varphi_{II} = \frac{k_{02} \eta_{II}}{k_{01}} e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT_{II}}}; \quad \gamma_{II} = \frac{k_{03} \eta_{II} S_{II}^n}{k_{01} \rho} e^{-\frac{E_3 - E_1}{RT_{II}}}.$$

В частном случае $E_1 = E_2 = E_3$

$$v = \frac{nq_i}{2} \left[1 + \frac{E (T_{II} - T_0)}{RT_{II}^2} \right], \quad \beta = \frac{E}{2RT_{II}^2}. \quad (16)$$

При достаточно большой величине q_3 значения T_{II} и u могут стать «аномально» большими вследствие принятого допущения о постоянстве η_{II} . На самом деле, благодаря диспергированию должна существовать некая обратная компенсационная связь между характеристиками горения и исходными параметрами: например, при усилении экзотермических реакций глубина диспергирования возрастает и повышение скорости горения будет неадекватным этому усилению (более слабым). Стабилизирующее влияние на горение может оказать также испарение, характерное для обычно применяемых окислителей типа перхлората аммония, и поэтому этот случай представляется более реальным.

2) **Величина η_{II} переменна.** В случае испаряющегося или сублимирующегося окислителя глубина разложения его на поверхности горения η_{II} определяется глубиной испарения η_c , в свою очередь связанной

с давлением насыщенного пара (B и L — его параметры) и с внешним давлением p ,

$$\eta_{\pi} = 1 - \eta_c, \quad \eta_c = B/p \cdot e^{-L/RT_{\pi}}. \quad (17)$$

Анализ выражений (12), (13) и (17) показывает¹, что компенсационная функция испарения, сообщающая характеристикам горения большую устойчивость, осуществляется следующим образом: при усилении экзотермических процессов в конденсированной фазе или теплоприхода из газовой фазы глубина испарения растет, при усилении эндотермических процессов, в том числе и диспергирования, падает, в результате чего температура поверхности и скорость горения изменяются не пропорционально этим изменениям, а более слабо (см. рис. 1, 2). Таким образом, этот случай можно определить как случай *слабой связи* между характеристиками и параметрами горения.

Коэффициенты ν , ψ и β имеют вид (для $n=1$):

$$\nu = \frac{(q_1 E_1 - q_2 E_2 + q_3 E_3)(T_{\pi} - T_0)}{2RT_{\pi}^2 F_c} \left(\frac{\eta_c}{1 - \eta_c} + q_3 \right) + \frac{q_3}{2}, \quad (18)$$

$$\psi = \frac{q_3}{2F_c} \left[1 + \frac{E_1(T_{\pi} - T_0)}{RT_{\pi}^2} + \frac{L(T_{\pi} - T_0)}{RT_{\pi}^2} \frac{\eta_c}{1 - \eta_c} \right], \quad (19)$$

$$\beta = \frac{1}{F_c} \left[\frac{(1 - q_2 + q_3)E_1 + q_2 E_2 - q_3 E_3}{2RT_{\pi}^2} + \frac{L}{RT_{\pi}^2} \frac{\eta_c}{1 - \eta_c} \right], \quad (20)$$

где

$$F_c = 1 + \frac{[(q_3 - q_2)E_1 + q_2 E_2 - q_3 E_3](T_{\pi} - T_0)}{RT_{\pi}^2} + \frac{L(T_{\pi} - T_0)}{RT_{\pi}^2} \frac{\eta_c}{1 - \eta_c}. \quad (21)$$

Зависимость скорости горения от давления обусловлена двумя факторами: зависимостью скорости окисления горючего от давления и зависимостью скорости испарения окислителя от давления. При отсутствии первого фактора ($n=0$)

$$\nu = \frac{(q_1 E_1 - q_2 E_2 + q_3 E_3)(T_{\pi} - T_0)}{2RT_{\pi}^2 F_c} \frac{\eta_c}{1 - \eta_c}. \quad (22)$$

Рассмотрим более подробно изменения этих коэффициентов, связанные с влиянием различных факторов. Расчеты выполнялись по следующей схеме: из (13) и (17) определяем p как функцию от T_{π} , принимая последнюю за независимый параметр; затем по формулам (12), (18) — (22) находим характеристики горения. Расчет проводился в безразмерном виде: $\Theta_{\pi} = cT_{\pi}/Q_1$, $\Theta_0 = cT_0/Q_1$, $\Delta\Theta = \Delta Q/Q_1$, $\epsilon_1 = E_1 c/RQ_1$, $\epsilon_2 = E_2 c/RQ_1$, $\epsilon_3 = E_3 c/RQ_1$, $\bar{w}_{02} = \omega_{02}/\omega_{01}$, $\bar{w}_{03} = \omega_{03}/\omega_{01}$, $\kappa = Lc/RQ_1$, $\pi = p/B$, $\bar{\beta} = \beta Q_1/c$, $\omega^2 = Ac^2 k_{01} u^2/Q_1$. Значения параметров: $\epsilon_1 = 20$, $\kappa = 15$, $\Theta_0 = 0,3$, $n = 0$, $\epsilon_2 = 15; 20; 25$, $\epsilon_3 = 15; 20; 25$, $\bar{w}_{02} = 10^{-4}; 0; 10^2$, $\bar{w}_{03} = 10^{-2}; 0; 10^2$.

На рис. 3 и 4 показана зависимость ν и $\bar{\beta}$ от давления. Если окисление горючего протекает с энергией активации, большей энергии активации разложения окислителя ($\epsilon_3 > \epsilon_1$), коэффициент давления ν становится больше (см. рис. 3, 2), чем у чистого окислителя, в противном случае ($\epsilon_3 < \epsilon_1$) происходит снижение ν . При деструкции горючего наблюдается обратная картина: в случае $\epsilon_2 > \epsilon_1$ ν падает, при $\epsilon_2 < \epsilon_1$ — растет.

¹ Затраты тепла на сублимацию окислителя в уравнении (13) опускаем, считая их компенсированными теплоприходом из газовой фазы.

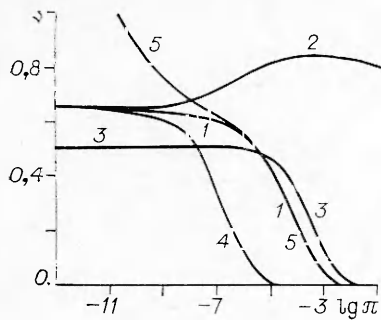


Рис. 3. Зависимость коэффициента ν от давления.
1 — чистый окислитель; 2—5 — смешанные составы: 2 — $\epsilon_2 > \epsilon_1$, 3 — $\epsilon_2 < \epsilon_1$, 4 — $\epsilon_2 > \epsilon_1$, 5 — $\epsilon_2 < \epsilon_1$.

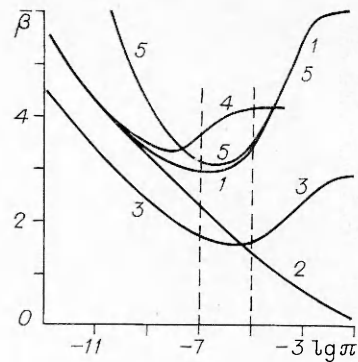


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента скорости горения от давления (обозначения см. на рис. 3).

Температурный коэффициент скорости горения $\bar{\beta}$, как и для чистого окислителя, выражается в большинстве случаев кривой, имеющей минимум. При наличии дополнительного тепловыделения $\bar{\beta}$ становится меньше (см. рис. 4, 2, 3), при наличии теплопоглощения — больше (см. рис. 4, 4, 5), чем у чистого окислителя, при этом меняется и вид кривых: изменяются глубина и ширина «ям» или исчезает минимум.

Величина $\bar{\beta}$ во многом определяет степень тепловой устойчивости горения [15, 16], выражаемую через критерий δ , который в устойчивом режиме должен быть меньше 1

$$\delta = \frac{[\bar{\beta}(T_{\pi} - T_0) - 1]^2}{[\bar{\beta}(T_{\pi} - T_0) + 1] \cdot \partial T_{\pi} / \partial T_0}, \quad (23)$$

где $\partial T_{\pi} / \partial T_0$ (при $p = \text{const}$) = $1/F_c$.

Тепловыделение повышает устойчивость горения (рис. 5), а теплопоглощение снижает ее. Отметим, что здесь реализуются три различных случая: устойчивое горение при низких давлениях и неустойчивое при высоких (см. рис. 5, 1, 3, 4), устойчивое при низких и высоких давлениях и неустойчивое в промежуточной области (см. рис. 5, 2) и неустойчивое при всех давлениях (рис. 5, 5).

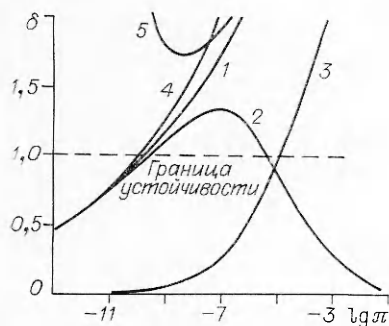


Рис. 5. Зависимость критерия тепловой устойчивости от давления (обозначения см. на рис. 3).

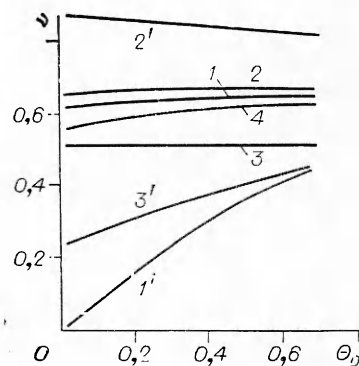


Рис. 6. Зависимость ν от начальной температуры при постоянном давлении.

1—4 — $\pi = 10^{-9}$; 1'—3' — $\pi = 10^{-4}$: 1, 1' — чистый окислитель; 2—4, 2', 3' — смешанные составы: 2, 2' — $\epsilon_2 > \epsilon_1$, 3, 3' — $\epsilon_2 < \epsilon_1$, 4 — $\epsilon_2 > \epsilon_1$.

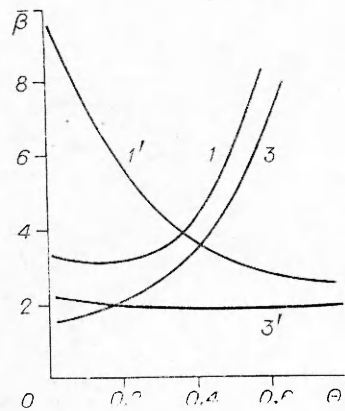


Рис. 7. Зависимость $\bar{\beta}$ от Θ_0 при постоянном давлении.

1, 3 — $\pi = 10^{-9}$; 1', 3' — $\pi = 10^{-4}$;
1, 1' — чистый окислитель; 3, 3' —
смесевой состав, $\varepsilon_3 > \varepsilon_1$.

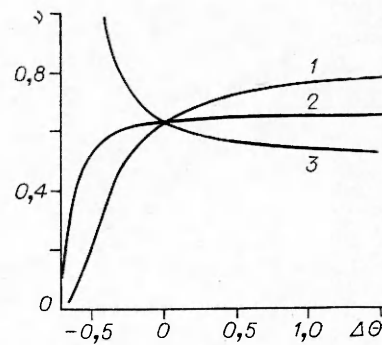


Рис. 8. Зависимость ν от $\Delta\Theta$ при постоянном давлении ($\pi = 10^{-9}$).

1 — ε_2 и $\varepsilon_3 > \varepsilon_1$; 2 — $\varepsilon_3 = \varepsilon_1$; 3 — ε_2 и $\varepsilon_3 < \varepsilon_1$.

Зависимость характеристик горения от начальной температуры при постоянном давлении показана на рис. 6 и 7. Коэффициент ν при умеренных давлениях слабо растет при увеличении Θ_0 или почти не изменяется. При высоком давлении зависимость $\nu(T_0)$ усиливается, а для некоторых значений параметров может происходить падение ν с увеличением Θ_0 .

Коэффициент $\bar{\beta}$ при умеренных давлениях в основном растет при повышении Θ_0 , причем на начальных участках $\bar{\beta}$ изменяется слабо или же здесь появляется минимум. При высоких давлениях характерны падение $\bar{\beta}$ с ростом Θ_0 или слабая изменяемость.

Влияние глубины протекания экзотермических и эндотермических процессов превращения горючего в конденсированной зоне при постоянном давлении, пропорциональной суммарному вкладу $\Delta\Theta$ в тепловом балансе, проявляется следующим образом: $\bar{\beta}$ падает, ψ растет при увеличении $\Delta\Theta$, ν может как повышаться, так и уменьшаться (рис. 8). Последнее происходит, когда ε_2 или ε_3 меньше некоторой величины.

Приведенные закономерности горения получены при условии тепловой однородности конденсированной среды, справедливом, когда размер частиц компонентов меньше ширины зоны прогрева. В противном случае температуры окислителя и горючего необходимо считать разными. Влияние гетерофазности системы может быть учтено (в рамках квазигомогенного подхода) введением эффективного коэффициента теплообмена между компонентами, пропорционального удельной поверхности контакта, в выражение для средней температуры поверхности горения. Тогда становится очевидным, что в зависимости от интенсивности теплообмена и скоростей реакций превращения горючего $T_{\text{п}}$ и соответственно u могут быть больше, чем у чистого окислителя, если при хорошем теплообмене преобладают экзотермические реакции окисления горючего; меньше, если сильнее идут эндотермические процессы деструкции, или такие же, как у окислителя, когда теплообмен мал или суммарный тепловой эффект от этих процессов равен теплотратам на нагрев горючего. В связи с этим, для второго случая возможен обратный ход зависимости скорости горения от размера частиц окислителя, т. е. при уменьшении последнего вместо увеличения следует ожидать падения скорости.

Роль газофазных реакций в данном механизме горения исследовалась на примере горения чистого окислителя [17]. Оказалось, что в

достаточно широком диапазоне изменения различных параметров выполняется простое правило: скорость горения в смешанном режиме, управляемом реакциями как в конденсированной, так и газовой фазах, равна приблизительно сумме скоростей горения, лимитируемых только одной из этих реакций, а коэффициенты ν и β могут быть представлены в виде полусуммы коэффициентов, соответствующих этим скоростям.

Сравнение теории с экспериментом

Количественная проверка изложенного механизма горения в принципе может быть проведена, если известны исходные параметры реакций, поскольку результаты получены в аналитическом и достаточно простом виде. Однако отсутствие надежных данных по кинетике высокотемпературного превращения компонентов затрудняет проведение корректных расчетов. По этой причине сравнение теории и эксперимента будет носить качественный характер.

Начнем с анализа экспериментальных данных по зависимости скорости горения от давления. Во многих случаях скорости горения в сравнительно небольшом интервале давлений удается спрямить в логарифмических координатах и получить постоянное значение ν . Но при расчете ν по точкам в узких интервалах можно заметить определенные тенденции в изменении ν , несмотря на естественный (при таком методе обработки) разброс значений. На рис. 9 в качестве примера показаны данные по зависимости ν от p для модельных стехиометрических смесевых систем на основе перхлората аммония и углеводородных горючих и обработанные данные [18]. В обоих случаях общей тенденцией является снижение ν при увеличении давления, что характерно также и для многих других составов [2, 19]. В то же время может происходить локальное повышение ν в определенном интервале давлений, как это видно из рис. 9, или увеличение ν , обусловленное переходом к очень высоким давлениям. Например, согласно данным [2, 20], ν возрастает для состава с парафином или сахарозой с $\sim 0,7$ при 10—200 атм до 0,9—1,0 при 300—1000 атм.

Снижение ν с давлением происходит, во-первых, из-за поведения самого окислителя (см. рис. 3) и, во-вторых, вследствие возможного перехода от кинетического режима горения к диффузионному. Этот вопрос достаточно широко исследовался во многих работах, а в рамках данной модели учитывается формулой для скорости гетерогенной реакции (11). Появление пиков и провалов на кривых $\nu(p)$ указывает на интенсификацию экзотермических или эндотермических процессов превращения горючего, которые, согласно рис. 3, могут как повышать, так и снижать ν в зависимости от соотношения между энергиями активации реакций. Кроме того, снижение в некоторых случаях ν до нуля или отрицательного значения и последующее затухание горения при

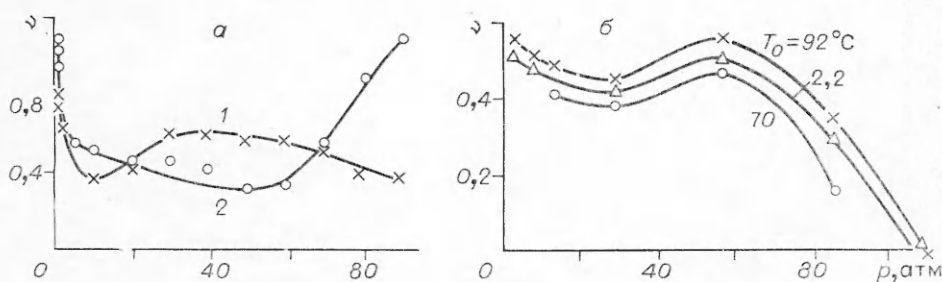


Рис. 9. Зависимость ν от давления для смесевых составов.

а) 1 — ПХА с полипропиленом, 2 — ПХА с вазелиновым маслом; б) ПХА с полиэфирным каучуком при T_0 , равном 92, 2,2 и -70°C [18].

повышении давления — явление, которое обнаружено в [21] для составов из перхлората аммония и алифатических кислот, взятых в избытке, может быть связано с переходом горения в неустойчивую область, вызванном в данном примере большими затратами тепла на газификацию горючего, что качественно следует из рис. 5.

Согласно расчетам (см. рис. 6), при обычных давлениях должно происходить увеличение ν при повышении начальной температуры, которое усиливается при переходе к высоким давлениям. Экспериментальные данные [18], приведенные на рис. 10, коррелируют с изложенным выше. Повышение ν с ростом T_0 обнаружено также в [2, 22]. Отметим, что и для чистого перхлората аммония наблюдалось увеличение ν с 0,49 при 20°C до 0,84 при 175°C и 50—150 атм [23].

Обычно для мелкодисперсных смесей зависимость $u(p)$ несколько сильнее, чем для крупнодисперсных [2], что иллюстрируется данными для составов перхлората аммония с битумом или полистиролом. Величина ν также возрастает при введении неорганических катализаторов, например, хромита меди [2, 24], окиси железа и некоторых других железосодержащих катализаторов [25, 26], перманганата калия (наши данные). Подобное явление характерно для чистого перхлората аммония, например, с добавкой бихромата калия при концентрациях до 10% [23]. Эти факты соответствуют кривым 1 и 2 на рис. 8, отражающим рост ν с повышением суммарного теплового эффекта превращения горючего в конденсированной зоне, который растет как при уменьшении размера частиц окислителя, так и при введении катализатора. Отметим, однако, что в принципе возможно снижение ν при добавлении катализатора, если последний изменяет определенным образом соотношение между энергиями активации химических реакций (см. рис. 8, 3).

Из модели следует довольно сложная картина изменения температурного коэффициента (см. рис. 4, 7). Анализ литературных данных показал существование подобных зависимостей. В качестве наиболее характерного примера на рис. 11 приведена зависимость $\beta(p)$ для состава на основе перхлората аммония, полибутадиена и добавок, построенная по данным [27]. Кривая 1 имеет минимум, что качественно соответствует участкам кривых 1, 3, 5 на рис. 4, ограниченным штриховыми линиями. При введении хромита меди, ускоряющего процессы тепловыделения в конденсированной зоне, происходит снижение β с ростом p (рис. 11, 2), коррелирующее с расчетной кривой 2 на рис. 4. Наконец, введение фтористого лития, ингибирующего разложение, приводит к росту β с давлением, что качественно согласуется с расчетной

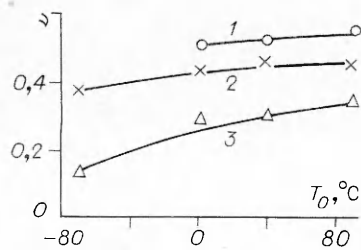


Рис. 10. Зависимость ν от начальной температуры при давлениях 2÷4,8 (1), 15÷30 (2) и 57÷85 атм (3) по данным [18].

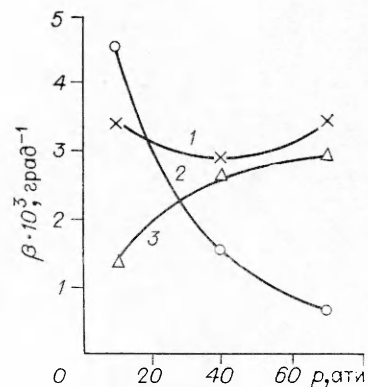


Рис. 11. Зависимость β от давления для смешанного состава по данным [27]. 1 — без добавки; 2 — с 1% хромита меди; 3 — с 1% фторида лития.

кривой 4 (см. рис. 4). Подобный характер зависимости β от p (как увеличение, так и уменьшение) обнаружен также у других смесевых систем [22, 28] и чистого перхлората аммония [29].

Повышение β с ростом T_0 при обычных умеренных давлениях, вытекающее из модели (см. рис. 7), подтверждается данными [2, 22, 30]. Заметим, что теория газофазного горения предсказывает обратный эффект.

Сравнение экспериментальных результатов с выводами, следующими из рассмотренного механизма горения смесевых топлив, позволяет заключить:

1) качественные изменения характеристик горения (предсказываемые моделью и наблюдаемые в экспериментах) в зависимости от давления, начальной температуры, дисперсности и катализаторов согласуются;

2) горение перхлората аммония и смесевых топлив на его основе подчиняется одинаковым закономерностям;

3) в основе механизма горения лежит экзотермическое разложение окислителя в конденсированной фазе; процессы разложения и окисления горючего, а также газофазные реакции определенным образом влияют на тепловой баланс в конденсированной зоне, при этом испарение окислителя смягчает взаимодействие этих процессов и тем самым стабилизирует характеристики горения топлив.

*Поступила в редакцию
21/IX 1978*

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Саммерфилд и др.— В сб.: Механизм горения топлив на основе перхлората аммония. Под ред. И. Н. Козловского, М., ИЛ, 1963.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
3. С. Е. Негмансе. AIAA J., 1966, 4, 9, 1629.
4. M. W. Beckstead, R. L. Derr, C. F. Price. AIAA J., 1970, 8, 12, 2200.
5. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1968, 4, 4, 584.
6. G. B. Manelis, V. A. Strunin. Comb. and Flame, 1971, 17, 69.
7. Э. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 3, 422.
8. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. Докл. АН СССР, 1963, 151, 604.
9. R. H. W. Waesche, J. Wenograd. AIAA — paper, 1969, 69—145.
10. T. L. Boggs. AIAA J., 1970, 8, 5, 867.
11. Г. Б. Манелис, В. А. Струнин, Ю. И. Рубцов. Archiwum termodyn i spalania, 1975, 6, 1, 51.
12. G. B. Manelis, V. A. Strunin. Proceed. 11 Int. Symp. on Space Techn. and Sci., Tokyo, 1975, p. 97.
13. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1960, 135, 6, 1439.
14. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 173, 6, 1382.
15. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4, 157.
16. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1971, 7, 4, 498.
17. В. А. Струнин, А. Н. Фирсов и др. ФГВ, 1977, 13, 1, 3.
18. D. W. Blair. AIAA J., 1970, 8, 8, 1439.
19. T. Ito. 3-th Int. Symp. on Rocket and Astronaut., Tokyo, 1962, p. 295.
20. А. П. Глазкова, И. А. Теремкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1624.
21. В. И. Брагинский, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1971, 7, 1, 57.
22. A. O. Dekker, G. A. Zimmerman. Ind Eng. Chem., 1962, 1, 1, 23.
23. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М., «Наука», 1976.
24. L. A. Dickinson, T. Jackson. 5-th AGARD Collogwium, 1963, p. 531.
25. В. К. Боболев, М. Я. Ген. ФГВ, 1971, 7, 3, 366.
26. В. С. Никифоров, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1969, 5, 2, 270.
27. E. Cohen-Nir. Comb. Sci. Techn., 1974, 9, 5—6, 183.
28. В. В. Жалнин, Н. Н. Бахман и др. ФГВ, 1970, 6, 4, 429.
29. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. Докл. АН СССР, 1969, 185, 2, 346.
30. Г. В. Лукашениа, Г. М. Малиненко и др. ФГВ, 1966, 2, 3, 59.