

УДК 536.46

## ОШИБКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БАЛАНСНЫХ СООТНОШЕНИЙ В ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В. Е. Зарко<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск, zarko@kinetics.nsc.ru<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050 Томск

В связи с тотальным отсутствием надежных экспериментальных данных о кинетике твердофазных превращений при высоких температурах адекватные оценки характеристик зажигания и горения реальных энергетических материалов в настоящее время недоступны. Известные в теории горения балансные соотношения в форме критерия зажигания и в виде принципа эквивалентности прироста скорости горения при действии потока излучения соответствующему повышению начальной температуры используются в большинстве случаев без достаточного теоретического обоснования, что может служить причиной получения неверных результатов. Численное моделирование процессов зажигания и горения модельных энергетических материалов может дать основу для определения условий корректного использования балансных соотношений. В настоящей работе с использованием модели нестационарного горения плавящихся энергетических материалов численно исследованы процессы зажигания и горения при действии лучистого потока и получены согласующие коэффициенты в балансных соотношениях. Показано, что значения названных коэффициентов зависят от кинетических параметров твердофазных превращений и интенсивности внешнего источника нагрева. Сделано заключение о необходимости продолжать теоретические исследования, направленные на построение корректных подходов для определения параметров глобальных реакций в конденсированной фазе с использованием данных по задержке зажигания тепловым потоком и для определения корректных согласующих коэффициентов при использовании принципа эквивалентности.

Ключевые слова: баланс тепла, принцип эквивалентности, критерий зажигания, поток излучения, твердофазная кинетика, ошибки.

DOI 10.15372/FGV2023.9315

### ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературы показывает, что в ряде случаев балансные соотношения используются в теории горения конденсированных систем с недостаточным обоснованием. В частности, это касается использования критерия зажигания в форме нарушения баланса тепла в зоне химических реакций, а также пересчета зависимостей скорости горения от потока излучения и от начальной температуры. Ниже приводятся результаты численных расчетов характеристик горения по модели, описывающей экзотермические превращения в конденсированной и газовой фазах, которые позволяют

корректно оценить использование названных балансных соотношений в задачах теории горения. Отметим, что прямые проверки достоверности выполнения балансных соотношений невозможны в силу практического отсутствия надежных кинетических параметров химических реакций в конденсированной фазе энергетического материала (ЭМ) в условиях высоких температур и высоких темпов нагрева. В качестве справки: в волне нагрева при зажигании и горении темп роста температуры составляет  $10^3 \div 10^5$  К/с, а продвинутые методы дифференциальной сканирующей калориметрии с трудом обеспечивают нагрев с темпом 1 К/с.

### ПРОВЕРКА КОРРЕКТНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРИТЕРИЯ ЗАЖИГАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Критерий зажигания в качественном виде был сформулирован ван Хоффом в 1884 г. [1]: «Температура зажигания равна той, при кото-

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Доложено на 10-й Международной конференции им. В. В. Воеводского «Химия и физика элементарных химических процессов», 5–9 сентября 2022 г., Новосибирск.

© Зарко В. Е., 2023.

рой тепловые потери, обусловленные теплопроводностью, равны теплу, генерируемому за это же время химическим превращением». Этот критерий использовался в работах Н. Н. Семенова [2] и Я. Б. Зельдовича [3], а в 1967 г. был оформлен в математической форме А. Г. Мержановым [4] для случая зажигания плоской поверхности ЭМ постоянным тепловым потоком. Следует отметить, что традиционно используемый в отечественной и зарубежной литературе термин зажигание (ignition) фактически соответствует явлению воспламенения (inflammation), если речь идет только о нарушении теплового равновесия в реакционной зоне и не ставится вопрос об устойчивости перехода к самоподдерживающемуся горению при отключении внешнего источника энергии. В последнем случае необходимо исследовать зависимость динамики переходных процессов от скорости отключения источника нагрева и условий среды. В настоящей работе термин «зажигание» применяется в рамках формулировки одноименного критерия, соответствующего срыву теплового равновесия в процессе нагрева реагирующего вещества с экзотермическими превращениями в конденсированной фазе.

В работе [4] впервые было предложено использовать критерий зажигания (а также критерий теплового взрыва) для определения кинетических параметров глобальной экзотермической реакции в конденсированной фазе ЭМ. Это предложение имело серьезную основу и перспективы для практического использования, поскольку стандартные термодинамические методы не позволяют определять высокотемпературную кинетику экзотермических превращений ЭМ.

Критерий зажигания в форме баланса скоростей теплоприхода  $q_{ch}$  и потерь тепла  $q_{th}$  из зоны химических реакций в конденсированной фазе имеет вид [4]

$$q_{ch} = q_{th}. \quad (1)$$

Скорость тепловыделения за счет химических реакций может быть рассчитана приближенно в виде

$$q_{ch} = Q\rho_c x_{ch} k_0 \exp(-E/RT_s),$$

$$x_{ch} \cong \Delta T_{ch} / \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0}; \quad \Delta T_{ch} = \frac{RT_s^2}{E};$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{q_s}{\lambda_c}.$$

Здесь  $Q$  — теплота реакции в конденсированной фазе,  $\rho_c$  — плотность ЭМ,  $x_{ch}$  — толщина зоны химической реакции,  $k$  — предэкспонент,  $E$  — энергия активации,  $T_s$  — температура поверхности в момент зажигания,  $\Delta T_{ch}$  — интервал температуры по толщине реакционной зоны,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $q_s = \lambda_c \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0}$  — тепловой поток вглубь конденсированной фазы,  $\lambda_c$  — теплопроводность ЭМ.

Строго говоря, данный критерий применим для веществ с невырожденным характером реагирования, т. е. с достаточно интенсивным тепловыделением на начальной стадии химических реакций, поскольку не учитывает глубину разложения и порядок реакции. В качестве величины теплотерм из зоны химических реакций приближенно примем значение  $q_s$  ( $q_{th} = q_s$ ), тогда уравнение (1) можно записать в виде

$$q_s^2 = \Psi \lambda Q \rho k_0 (RT_s^2/E) \exp(-E/RT_s). \quad (2)$$

Присутствующую в этих построениях величину  $T_s$  рассчитывают по формуле для нагрева инертного тела  $T_s = T_0 + 2q_s \sqrt{t_{ig}/\pi \lambda c \rho}$ , где  $t_{ig}$  — время задержки воспламенения,  $\lambda$  — теплопроводность,  $c$  — теплоемкость. Соглашающийся множитель  $\Psi$  в формуле (2) призван компенсировать приближенность расчетов по критерию зажигания и по рекомендации [4–6] может быть принят равным 17.54. Отметим, что рекомендованное постоянное значение параметра  $\Psi$  найдено в рамках «упрощенной» модели твердофазного зажигания (без учета плавления и испарения вещества и поглощения излучения в глубине) вещества с фиксированным набором параметров, соответствующих нитроцеллюлозе.

В соответствии с рекомендациями [4, 7] уравнение (2) можно использовать для определения параметров  $Qk_0$  и  $E$ , для чего требуется представить имеющиеся экспериментальные данные по зажиганию постоянным потоком  $q_s$  в координатах  $\ln(T_s/q_s)$  и  $1/T_s$ . При этом наклон прямой равен  $E/2R$ , а отсекаемый на вертикальной оси отрезок дает величину  $0.5 \ln(E/\lambda Q \rho k_0 R \Psi)$ .

Известны результаты численных расчетов [8] по аналогичной упрощенной модели твердофазного зажигания, в которых были получены

зависимости вида  $\Psi(E, q_s)$ , причем значение  $\Psi$  находилось в пределах  $4 \div 8$ . Более детальное представление критерия зажигания с учетом поглощения излучения в конденсированной фазе выполнено в работе [9]. К сожалению, до настоящего времени в отечественной и зарубежной литературе публикуются работы [10–12], в которых обработка данных по зажиганию современных ЭМ, реагирующих по заведомо более сложным механизмам, проводится по простейшей процедуре с использованием значения коэффициента  $\Psi \equiv 1$ .

Для получения объективных представлений о работоспособности критерия зажигания в форме уравнений (1), (2) необходимо на более детальном теоретическом уровне провести моделирование процесса зажигания ЭМ и определить возможности определения истинных значений глобальной энергии твердофазной экзотермической реакции по экспериментально найденному времени задержки зажигания. Частично результаты такого исследования с использованием модели нестационарного горения плавящегося ЭМ с учетом экзотермических реакций в конденсированной и газовой фазах опубликованы в [13].

Задача о зажигании ЭМ постоянным потоком излучения  $q_0$  исследуется с помощью системы уравнений, описывающих нагрев исходного твердого вещества, его плавление, испарение и реагирование. В жидкой фазе протекают две параллельные реакции, а газообразные продукты разложения исходного вещества практически сразу покидают конденсированную фазу. На реагирующей поверхности реализуется равновесный фазовый переход жидкость — газ, так что температура поверхности конденсированной фазы зависит от состава газа и его давления вблизи нее. В газовой фазе идут две последовательные химические реакции и происходит диффузионное перераспределение состава газовой смеси. На рис. 1 показаны схемы химических превращений и расчетной области, в которой реализуется численный счет.

Для подвижной системы координат, связанной с реагирующей поверхностью ЭМ, можно записать систему уравнений, где переменные, относящиеся к конденсированным продуктам, обозначены индексом  $c$ . Газовая фаза состоит из двух реагирующих компонентов — пара ( $Y_1$ ) и полупродукта разложения жидкой фазы ( $Y_2$ ), а также из конечных продуктов горения ( $Y_3$ ). Предполагается, что реакция в паре

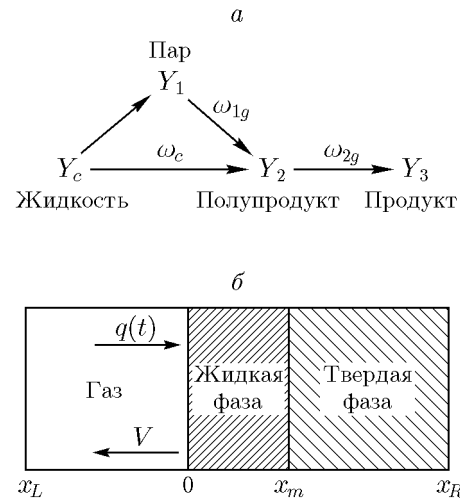


Рис. 1. Схемы химических превращений (а) и расчетной области (б)

протекает по порядку  $N_{g1}$ , а в газе по порядку  $N_{g2}$ , при этом температуры пара и газа одинаковы.

а) Твердая фаза ( $x_m \leq x \leq x_R$ )

$$c_c \rho_c \left( \frac{\partial T_c}{\partial t} - V_c \frac{\partial T_c}{\partial x} \right) = \lambda_c \frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} + q_0 \alpha_c \exp(-\alpha_c x), \quad (3)$$

$$T_c(x, 0) = T_0, \quad T_c(x_m, t) = T_m,$$

$$\left( \frac{\partial T_c}{\partial x} \right)_{x=x_R} = 0, \quad V_m = \frac{dx_m}{dt}.$$

б) Жидкая фаза ( $0 \leq x \leq x_m$ )

$$c_l \rho_c \left( \frac{\partial T_c}{\partial t} - V_c \frac{\partial T_c}{\partial x} \right) = \lambda_l \frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} + \Phi_{c1} + \Phi_{c2} + q_0 \alpha_c \exp(-\alpha_c x), \quad (4)$$

$$\rho_c \left( \frac{\partial y_c}{\partial t} - V_c \frac{\partial y_c}{\partial x} \right) = -\omega_{c1} - \omega_{c2}, \quad (5)$$

$$\Phi_{ci} = Q_{ci} \omega_{ci},$$

$$\omega_{ci} = A_{ci} \rho_c y_c \exp(-E_{ci}/RT_c), \quad i = 1, 2,$$

$$y_c(x_m, t) = 1, \quad T_c(x, 0) = T_0,$$

$$T_c(x_m, t) = T_m, \quad -\lambda_c \left( \frac{\partial T_c}{\partial x} \right)_{x=x_m+0} + \lambda_l \left( \frac{\partial T_c}{\partial x} \right)_{x=x_m-0} = L_m V_m \rho_c.$$

в) Газовая фаза ( $x_L \leq x \leq 0$ )

$$\begin{aligned} c_p \rho \left( \frac{\partial T}{\partial t} - \left( V - V_c - \sum_{i=1}^3 \frac{c_{pi}}{c_p} D_i \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \Phi_1 + \Phi_2 + \\ + q_0 \rho y_1 \alpha_g \exp \left( - \alpha_g \int_{x_L}^x \rho y_1 dx \right), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \rho \left[ \frac{\partial y_1}{\partial t} + (V - V_c) \frac{\partial y_1}{\partial x} \right] = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho D_1 \frac{\partial y_1}{\partial x} \right) - \omega_1, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \rho \left[ \frac{\partial y_2}{\partial t} + (V - V_c) \frac{\partial y_2}{\partial x} \right] = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho D_2 \frac{\partial y_2}{\partial x} \right) - \omega_2 + \omega_1, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - V_c \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial(\rho V)}{\partial x} = 0, \quad (9)$$

$$p = R \rho T / M, \quad (10)$$

$$\frac{1}{M} = \left( \frac{y_1}{M_1} + \frac{y_2}{M_2} + \frac{y_3}{M_3} \right),$$

$$\Phi_1 = Q_1 \omega_1, \quad \Phi_2 = Q_2 \omega_2,$$

$$\omega_1 = A_1 (\rho y_1)^{N_1} \exp(-E_1/RT),$$

$$\omega_2 = A_2 (\rho y_2)^{N_2} \exp(-E_2/RT),$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1,$$

$$D_1 \frac{\partial y_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial y_2}{\partial x} + D_3 \frac{\partial y_3}{\partial x} = 0. \quad (11)$$

Примем допущение, что имеется связь в форме уравнения Клапейрона — Клаузиуса между температурой поверхности и концентрацией пара в газовой фазе. С использованием балансных соотношений для тепловых потоков и сохранения массы это дополнительное условие позволяет определить скорость горения твердого топлива:

$$\begin{aligned} -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = \\ = -\lambda_c \left( \frac{\partial T_c}{\partial x} \right)_{x=+0} + y_c \rho_c V_c L, \end{aligned} \quad (12)$$

$$-\rho(V - V_c)y_1 + D_1 \rho \frac{\partial y_1}{\partial x} = \rho_c V_c y_c, \quad (13)$$

$$-\rho(V - V_c)y_2 + D_2 \rho \frac{\partial y_2}{\partial x} = \rho_c V_c (1 - y_c), \quad (14)$$

$$-\rho(V - V_c) = -\rho_c V_c,$$

$$y_1 = \frac{M_1}{M} \exp \left[ - \frac{L M_1}{R} \left( \frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_b} \right) \right]. \quad (15)$$

В уравнениях (3)–(15)  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении;  $\alpha$  — коэффициент поглощения излучения,  $\text{м}^{-1}$ ;  $V$ ,  $V_c$  и  $V_m$  — скорости движения газа, поверхности горения и фронта плавления соответственно;  $L_m$  — теплота плавления;  $L$  — теплота испарения жидкой фазы;  $M$  — молекулярная масса;  $D$  — коэффициент диффузии;  $y$  — массовая доля газового компонента. Индекс  $b$  соответствует кипению,  $s$  — твердой фазе,  $l$  — жидкой фазе,  $g$  — газовой фазе,  $m$  — плавлению,  $s$  — поверхности горения. Индекс 1 соответствует параметрам пара, 2 — параметрам полупродуктов разложения жидкой фазы, 3 — конечным продуктам горения.

Отметим, что численные расчеты по предложенной модели имеют смысл виртуальных экспериментов по зажиганию условного (модельного) ЭМ. Поэтому в качестве следующего шага логично провести обработку полученных данных по зависимости времени задержки зажигания от величины потока излучения. При этом необходимо использовать объективный критерий зажигания, соответствующий временной эволюции скорости тепловыделения

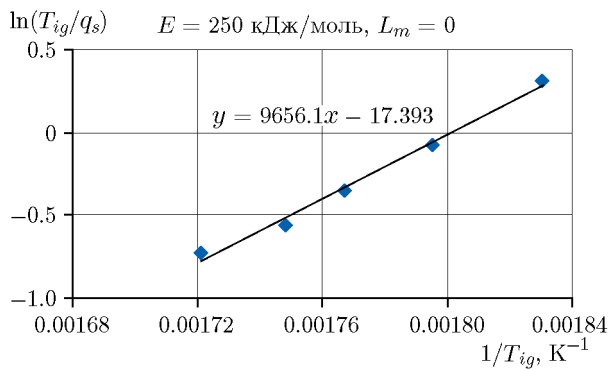


Рис. 2. Спрявление «экспериментальных» данных

в конденсированной фазе. Применяемый в подавляющем большинстве физических экспериментов критерий зажигания в конденсированной фазе, основанный на регистрации момента появления видимого пламени (вспышки), во многих случаях оказывается неадекватным, поскольку время появления вспышки зависит от условий теплообмена (обдув поверхности ЭМ) и кинетики реакций в газовой фазе. В частности, при зажигании ряда ЭМ первичное пламя появляется вдали от поверхности и затем через конечное время приближается к ней. Это было неоднократно продемонстрировано в экспериментах отечественных и зарубежных исследователей по зажиганию лучистым потоком и в численных расчетах [14, 15].

В качестве объективного критерия зажигания в настоящих расчетах принято условие достижения фиксированного значения нестационарной скорости горения, равного 50 % скорости стационарного горения при отсутствии облучения. Заметим, что использование такого экспериментального критерия при наличии средств для измерения нестационарной скорости горения (либо реактивной силы продуктов пиролиза) должно позволить надежно фиксировать время зажигания.

Расчеты проведены для потоков излучения  $400 \div 1200$  кВт/м<sup>2</sup>, поглощаемых поверхностью модельного ЭМ, характеристики которого перечислены в таблице. В расчетах учтена одна экзотермическая реакция в конденсированной фазе ( $E_{c1} = E$ ,  $A_{c1} = A_c$ ) и одна экзотермическая реакция в газовой фазе ( $E_1$ ,  $A_1$ ).

Пример представления результатов расчета при  $L_m = 0$  в форме диаграммы  $\ln(T_{ig}/q_s)$ ,  $(1/T_{ig})$  продемонстрирован на рис. 2. Наклон прямой в этих координатах, равный  $E/2R$ , определяет значение  $E =$

| Характеристики<br>модельного энергетического материала     |                     |
|------------------------------------------------------------|---------------------|
| Параметр                                                   | Значение            |
| Плотность $\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>                     | $1.72 \cdot 10^3$   |
| Теплопроводность $\lambda_c$ , кВт/(м·К)                   | $2.3 \cdot 10^{-4}$ |
| Удельная теплоемкость $c$ , кДж/(кг·К)                     | 1.256               |
| Температура плавления $T_m$ , К                            | 480                 |
| Температура кипения $T_b$ , К                              | 575                 |
| Удельный тепловой эффект химической реакции $Q$ , кДж/кг   | 1700                |
| Предэкспоненциальный множитель $A_c$ , с <sup>-1</sup>     | $10^{19}$           |
| Энергия активации $E$ , кДж/кмоль                          | $25 \cdot 10^4$     |
| Теплота плавления $L_m$ , кДж/кг                           | 0, 100              |
| Теплота испарения жидкой фазы $L$ , кДж/кг                 | 1000                |
| Предэкспоненциальный множитель $A_1$ , с <sup>-1</sup>     | $10^{10}$           |
| Энергия активации $E_1$ , кДж/кмоль                        | $10^4$              |
| Удельный тепловой эффект химической реакции $Q_1$ , кДж/кг | 2100                |

160.5 кДж/моль. Отсекаемый отрезок на оси ординат  $0.5 \ln(E/\lambda_c Q A_c R)$  при известных  $\lambda$  и  $R$  и найденной величине  $E$  дает значение  $Q A_c = 6.25 \cdot 10^{19}$  кДж/(кг·с).

Видно, что найденное путем спрявления «экспериментальных» данных значение  $E$  оказывается ниже исходного на 89.5 кДж/моль (36 %), а значение  $Q A_c$  меньше использованного в численном счете в 272 раза ( $\Psi = 272$ ). Рассчитанные по уравнению (2) с использованием полученных кинетических параметров значения задержки зажигания оказываются примерно вдвое ниже «экспериментальных» (полученных численным счетом по программе) при всех уровнях потока излучения (рис. 3).

Отметим, что вышеприведенные результаты численных расчетов соответствуют сильно упрощенной постановке задачи, в которой рассматривается зажигание модельного ЭМ без плавления твердого вещества ( $L_m = 0$ ) и без поглощения излучения в глубине конденсированной фазы ( $\alpha \rightarrow \infty$ ). При учете плавления, даже при относительно небольшой теплоте фазового перехода ( $L_m = 100$  Дж/г), значение «спрявленной» энергии активации оказывает

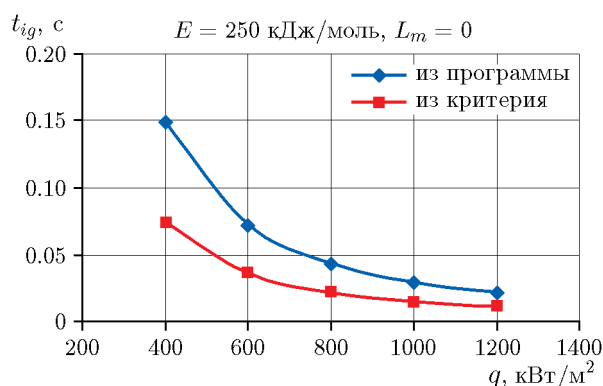


Рис. 3. Время зажигания, полученное численным счетом (из программы) и рассчитанное по критерию зажигания (уравнение (2)) при  $\Psi = 272$

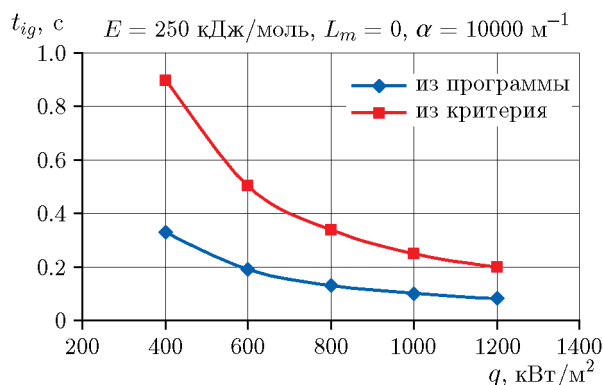


Рис. 4. Время зажигания, полученное численным счетом (из программы,  $\alpha = 10\,000\text{ м}^{-1}$ ) и рассчитанное по критерию зажигания (уравнение (2)) при  $\Psi = 1.8 \cdot 10^8$

ся более чем вдвое заниженным по сравнению с исходным, а коэффициент согласования  $\Psi$  увеличивается до значений порядка  $10^8$ .

В случае зажигания прозрачного вещества ( $\alpha = 10\,000\text{ м}^{-1}$ ) результаты обработки «экспериментальных» (численных) данных дают принципиально иную картину сопоставления времен зажигания (рис. 4).

Задержки зажигания, рассчитанные по критерию (2), оказываются в  $2.8 \div 2.4$  раза выше найденных численным счетом. При этом значение «экспериментальной» энергии активации  $260.8\text{ кДж/моль}$  лишь немного выше использованного в расчете, но значение коэффициента  $\Psi$  существенно отличается от единицы:  $\Psi = 1.8 \cdot 10^8$ .

Это дополнительно подчеркивает сложность проблемы определения высокотемпературной кинетики твердофазных превращений с помощью критерия зажигания на основе ин-

формации о задержке зажигания реальных ЭМ потоком излучения и стимулирует дальнейшие теоретические работы в данном направлении.

## 2. АНАЛИЗ ОБОСНОВАННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИНЦИПА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Информация о надежной количественной зависимости скорости горения ЭМ от начальной температуры имеет большое значение при расчете стационарных режимов работы реактивных двигателей, а также при оценке устойчивости таких режимов (см., например, работу [16], посвященную анализу акустической неустойчивости). Расширенный диапазон зависимостей  $V_c(T_0)$  востребован в рамках феноменологического моделирования нестационарных режимов горения и, возможно, для оценки кинетических параметров реагирования ЭМ. В определенных условиях такое расширение можно достичь путем пересчета зависимости скорости горения от потока излучения  $V_c(q, p)$  в зависимость  $V_c(T_0, p)$ .

Впервые понятие эквивалентности зависимостей скорости горения от начальной температуры и от потока излучения было сформулировано американскими исследователями в 1960 г. [17]. Затем независимым образом и более детально этот подход был разработан отечественными исследователями [18, 19]. Согласно ему для достаточно прозрачного ЭМ (зона поглощения излучения существенно больше толщины зоны химических реакций в конденсированной фазе) при отсутствии фотохимических реакций действие потока излучения  $q_r$  на стационарно горящее вещество эквивалентно с точки зрения определения скорости горения повышению начальной температуры на величину  $\Delta T$ :

$$\Delta T = T_0^* - T_0 = q_r / c\rho V_c. \quad (16)$$

Позже в работах [20, 21] на основе модели горения ЭМ с учетом реакции нулевого порядка в конденсированной фазе и распределенной реакции в газовой фазе было получено выражение для скорости горения с учетом двух спектральных компонентов излучения: один ( $q_r$ ) поглощается существенно глубже за зоной реакции в конденсированной фазе, а другой ( $q_2 = q - q_r$ ) соответствует поглощению в узком поверхностном слое газификации топлива. Здесь

$q$  соответствует полному потоку излучения, газовая фаза прозрачна для излучения. С использованием этой модели было показано, что пересчет действия потока излучения в эквивалентное повышение начальной температуры следует применять для ЭМ, в которых поглощение излучения происходит за реакционной зоной горения, а тепловой поток из газа и температура поверхности горения остаются неизменными.

Следует подчеркнуть, что уравнение теплового баланса в форме (16) соответствует свехупрошенному представлению о процессе горения ЭМ, когда игнорируются зависимости от условий горения вариации компонентов в уравнении теплового баланса, в частности, при действии потока излучения. При учете вкладов химической реакции в конденсированной фазе и теплоприхода из газовой фазы уравнение теплового баланса на горящей поверхности имеет вид

$$cpV_c(T_s - T_0) = \Phi_m x_{ch} + q_g + q_r, \quad (17)$$

где  $\Phi_m$  — объемная мощность тепловыделения в конденсированной фазе, кВт/м<sup>3</sup>;  $q_g$  — теплоприход из газовой фазы, кВт/м<sup>2</sup>.

Из (17) видно, что соотношение (16) будет справедливым лишь при условиях  $q_g = \text{idem}$  и  $\Phi_m x_{ch} = \text{idem}$ , что не соответствует реальному процессу горения ЭМ. Аналогичным образом в [22] показано, что при использовании феноменологического подхода Зельдовича — Новожилова принцип эквивалентности действия потока излучения повышению начальной температуры оказывается справедливым, если предположить неизменность функциональных зависимостей скорости горения  $V_c(f, p)$  и температуры поверхности  $T_s(f, p)$  от давления  $p$  и градиента температуры  $f$  на поверхности горения, как в случае повышения начальной температуры  $T_0$ , так и при действии потока излучения  $q_r$ , поглощающегося в глубине конденсированной фазы.

Очевидно, что в общем случае горения реальных ЭМ при облучении не следует ожидать автоматического выполнения эквивалентности действия потока излучения соответствующему (16) повышению начальной температуры. Введем в (16) корректирующий коэффициент  $\xi(T_0, q_r)$ :

$$T_0^* = T_0 + \xi(T_0, q_r)(q_r/cpV_c). \quad (18)$$

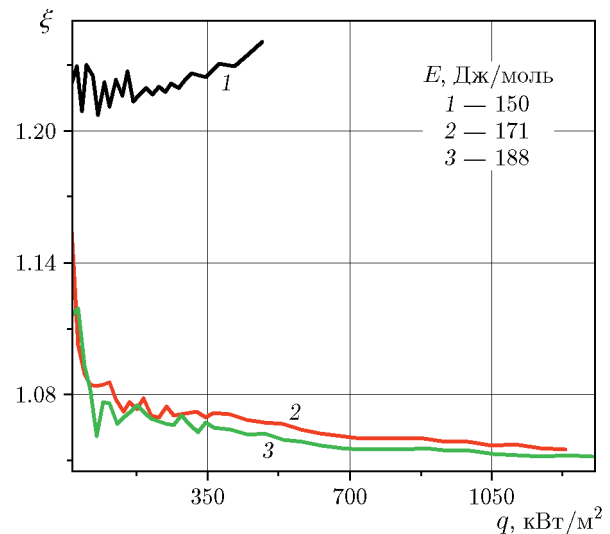


Рис. 5. Зависимость коэффициента  $\xi$  от потока излучения

Проводя затем математическое моделирование процесса горения модельных ЭМ при различных внешних условиях, можно установить качественные тенденции поведения зависимости  $\xi(T_0, q_r)$ . С этой целью были выполнены систематические расчеты скорости горения по изложенной выше математической модели горения ЭМ при вариации начальной температуры в диапазоне  $300 \div 500$  К и потока излучения  $0 \div 1000$  кВт/м<sup>2</sup>. Коэффициент поглощения модельного ЭМ составлял  $10\,000 \text{ м}^{-1}$ , значения теплофизических параметров соответствовали принятым в предыдущих расчетах по зажиганию ЭМ потоком излучения. Энергия активации варьировалась в диапазоне  $150.5 \div 188.5$  кДж/моль. Графическое представление результатов расчета коэффициента  $\xi$  показано на рис. 5. Видно, что с ростом потока излучения значение  $\xi$  увеличивается при низкой энергии активации и понижается при высокой энергии активации.

Сравнение полученных в численном счете (виртуальный эксперимент) значений скоростей горения с вычисленными согласно уравнению (17) дало следующие значения коэффициента согласования при различных энергиях активации экзотермической реакции в конденсированной фазе:

$E = 150.5$  кДж/моль (36.1 ккал/моль) —

$$\xi(T_0, q_r) = 1.25 \quad (q_r = 10 \text{ кВт/м}^2),$$

$$\xi(T_0, q_r) = 1.44 \quad (q_r = 900 \text{ кВт/м}^2);$$

$E = 188.5 \text{ кДж/моль}$  ( $45.2 \text{ ккал/моль}$ ) —

$$\xi(T_0, q_r) = 1.12 \quad (q_r = 10 \text{ кВт/м}^2),$$

$$\xi(T_0, q_r) = 1.05 \quad (q_r = 1250 \text{ кВт/м}^2).$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование упрощенного выражения в форме (16) со значением  $\xi(T_0, q_r) \equiv 1$  для пересчета зависимости скорости горения от начальной температуры в зависимость от потока излучения может приводить к ошибкам в десятки процентов при относительно низкой энергии активации твердофазных реакций ( $\approx 36 \text{ ккал/моль}$ ). Ошибка уменьшается в несколько раз при увеличении энергии активации ( $\approx 45 \text{ ккал/моль}$ ). Отметим, что эти выводы сделаны на основании расчетов по конкретной модели горения энергетического материала в конечном диапазоне изменения параметров модели. Очевидно, что численные значения согласующих коэффициентов могут существенно изменяться при вариации как модели горения, так и диапазона управляющих параметров.

Анализ экспериментальных данных, проведенный в работах [18–21], условно свидетельствует об удовлетворительном согласии с принципом эквивалентности в случае облучения достаточно прозрачных энергетических материалов. Однако при этом возникает вопрос, как и с какой точностью определялась величина проникающего в конденсированную фазу потока излучения, поскольку коэффициент отражения излучения от поверхности горящего энергетического материала неизвестен. Даже если этот коэффициент измерен для негорящего энергетического материала, его изменение в процессе образования и эволюции реагирующего поверхностного слоя никем не исследовалось. Сомнения в справедливости принципа эквивалентности и его применимости для практического использования были впервые сформулированы в работе [23], а затем процитированы в [21]. В частности, найденные расчетом по принципу эквивалентности значения коэффициента температурной чувствительности скорости горения нитроглицеринового пороха Н оказались завышенными вдвое по отношению к экспериментально определенным величинам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что причиной ошибок при использовании балансных соотношений в теории горения конденсирован-

ных систем служит не критическое применение упрощенных представлений о механизме горения энергетических материалов. Это ведет к получению неверных данных по кинетике твердофазных превращений и к ошибкам в пересчете зависимостей скорости горения от начальной температуры и потока излучения. Необходимо иметь в виду, что до настоящего времени надежные сведения о механизмах горения реальных ЭМ неизвестны [24]. Это касается как деталей физико-химических превращений в волне горения, так и знания кинетических параметров химических реакций, особенно для реакций в конденсированной фазе. Соответственно, невозможно чисто теоретическим путем достоверно рассчитать характеристики зажигания и горения, что подчеркивает определяющую роль эксперимента в таких исследованиях. В то же время расчеты по моделям горения (виртуальные эксперименты) дают принципиальную возможность исследовать временной ход процессов зажигания и горения и оценить корректность использования критериев зажигания и процедур пересчета зависимостей скорости горения от управляющих параметров. В связи с громадным разнообразием типов энергетических материалов и разнообразием механизмов реагирования при вариации условий среды и параметров внешних воздействий возникают задачи формулирования конкретных физико-химических механизмов и соответствующего теоретического моделирования высокотемпературных превращений ЭМ в фиксированных диапазонах изменения управляющих параметров. На основе решения таких задач могут быть найдены коэффициенты согласования в балансных соотношениях, которые в большинстве случаев не являются константами, а зависят от кинетических характеристик и параметров внешних воздействий. Модифицированные соответствующим образом балансные соотношения затем могут быть использованы для реальных оценок кинетических параметров реагирующих систем.

Автор выражает благодарность К. Н. Макаровой и Е. Н. Овчинникову за помощь в проведении численных расчетов по модели нестационарного горения и А. Б. Кискину за обсуждение публикуемых результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Van't Hoff J. H.** Etudes de dynamics chimique. — Amsterdam: F. Müller und Co., 1884.



2. **Семенов Н. Н.** Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физ. наук. — 1940. — Т. 23. — С. 251–292.
3. **Зельдович Я. Б.** К теории зажигания // Докл. АН СССР. — 1963. — Т. 150, № 2. — С. 283–285.
4. **Merzhanov A. G.** Thermal explosion and ignition as a method for formal kinetic studies of exothermic reactions in the condensed phase // Combust. Flame. — 1967. — V. 11, N 3. — P. 201–211. — DOI: 10.1016/0010-2180(67)90046-6.
5. **Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мерзханов А. Г.** Динамические режимы зажигания // Физика горения и взрыва. — 1968. — Т. 4, № 1. — С. 20–32.
6. **Merzhanov A. G., Averson A. E.** The present state of the thermal ignition theory: an invited review // Combust. Flame. — 1971. — V. 16, N 1. — P. 89–124. — DOI: 10.1016/S0010-2180(71)80015-9.
7. **Vilyunov V. N., Zarko V. E.** Ignition of Solids. — Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier Sci. Publ., 1989.
8. **Bradley H. H., Jr.** Theory of ignition of a reactive solid by constant energy flux // Combust. Sci. Technol. — 1970. — V. 2, N 1. — P. 11–20. — DOI: 10.1080/00102207008952231.
9. **Любченко И. С., Марченко Г. Н.** Тепловая теория зажигания реагирующих конденсированных веществ // Успехи химии. — 1987. — Т. 56, № 2. — С. 216–240.
10. **Ханефть А. В., Дугинов Е. В.** Влияние плавления на критическую энергию зажигания конденсированного взрывчатого вещества коротким лазерным импульсом // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 6. — С. 47–53.
11. **Korotkikh A. G., Sorokin I. V., Selikhova E. A., Arkhipov V. A.** Effect of B, Fe, Ti, Cu nanopowders on the laser ignition of Al-based high-energy materials // Combust. Flame. — 2020. — V. 222. — P. 103–110. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.08.045.
12. **Cauty F., Fabignon Y., Eradès C.** Radiative ignition of solid propellants: A practical approach // Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul. — 2010. — V. 9, N 4. — P. 285–304. — DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v9.i4.10.
13. **Zarko V. E., Knyazeva A. G.** Determination of kinetic parameters of exothermic condensed phase reaction using the energetic material ignition delay data // Combust. Flame. — 2020. — V. 221. — P. 453–461. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.08.022.
14. **Zarko V. E., Knyazeva A. G.** Current problems in energetic materials ignition studies // Innovative Energetic Materials: Properties, Combustion Performance and Application / W. Pang, L. DeLuca, A. Gromov, A. Cumming (Eds). — Singapore: Springer, 2020. — P. 67–108. — DOI: 10.1007/978-981-15-4831-4\_4.
15. **Meredith K. V., Gross M. L., Beckstead M. W.** Laser-induced ignition modeling of HMX // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 2. — P. 506–515. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.08.004.
16. **Новожилов Б. В.** Об акустическом резонансе при горении порохов // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 1. — С. 5–11.
17. **Huggett C., Bartley C. E., Mills M. M.** — Solid Propellant Rockets. — Princeton, New Jersey: Princeton Univ. Press, 1960.
18. **Конев Э. В.** О влиянии светового излучения на скорость горения пороха Н // Науч.-техн. проблемы горения и взрыва. — 1965. — № 2. — С. 76–82.
19. **Конев Э. В., Хлевной С. С.** О горении пороха при наличии светового излучения // Физика горения и взрыва. — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 33–41.
20. **Ibiricu M. M., Williams F. A.** Influence of externally applied thermal radiation on the burning rates of homogeneous solid propellants // Combust. Flame. — 1975. — V. 24. — P. 185–198. — DOI: 10.1016/0010-2180(75)90147-9.
21. **Son S. F., Brewster M. Q.** Radiation-augmented combustion of homogeneous solids // Combust. Sci. Technol. — 1995. — V. 107, N 1-3. — P. 127–154. — DOI: 10.1080/00102209508907798.
22. **Ассовский И. Г.** Физика горения и внутренняя баллистика. — М.: Наука, 2005.
23. **Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Кискин А. Б.** Нестационарное горение конденсированных веществ под воздействием излучения // Физика горения и взрыва. — 1987. — Т. 23, № 5. — С. 16–26.
24. **Beckstead M. W., Puduppakkam K., Thakre P., Yang V.** Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients // Prog. Energy Combust. Sci. — 2007. — V. 33, N 6. — P. 497–551. — DOI: 10.1016/j.pecs.2007.02.003.

Поступила в редакцию 02.03.2023.

После доработки 20.03.2023.

Принята к публикации 05.04.2023.