

О ВЛИЯНИИ ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ ПИРОЛИЗА КОМПОНЕНТОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В АКТИВНОМ СЛОЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

И.М. Лагун, А.В. Михайлов

*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Тульский государственный университет», Тула, Россия*

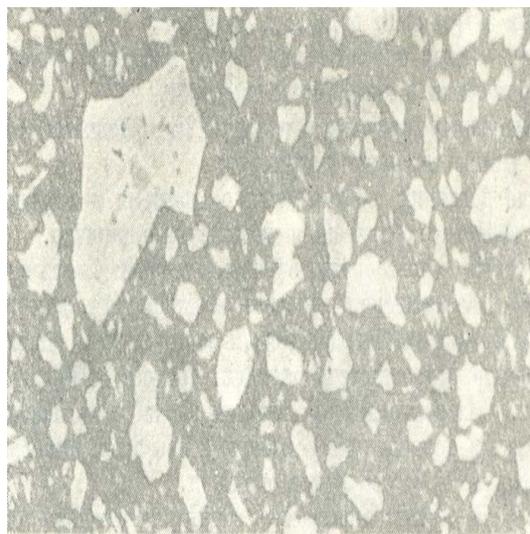
Особенностью современных теорий горения гетерогенных смесевых составов (ГСС) является установление зависимости скорости перемещения контактной границы конденсированной фазы (скорости горения) от величины теплового потока химического взаимодействия первичных газообразных компонентов в области первичного диффузионного пламени [1-3]. При этом, источниками газовой фазы в пограничном слое ГСС являются сопряженные кинетические процессы физико-химического разложения и фазовых переходов компонентов конденсированной среды, в том числе, механизмы реакций термического пиролиза [1,3]. В результате пиролитических превращений происходит изменение геометрических размеров (усадка) и структурных (пористость и проницаемость) характеристик образца, обладающего свойствами теплофизической и кинетической гетерогенности, что не редко приводит к изменениям его эксплуатационных свойств. Детальному анализу физической картины процесса и изложению математических основ механизма термического пиролиза гетерогенных смесевых составов посвящены работы [6,8,9].

Согласно [1-6,8-10], гетерогенные смесевые составы представляют собой воспламеняемые композиции твердофазного горючего (органического полимера), содержащего дискретные кристаллы конденсированного окислителя (молекулярных соединений, содержащих избыточные атомы кислорода – перхлораты – ClO_4 , нитраты – NO_3 , нитраминны – ONO_2 и др.), эксплуатационные добавки (металлы – Al , Mg , Li и др.).

На рисунке 1 представлены фрагменты фотографических изображений плоских срезов двухкомпонентного ГСС крупной (рис.1.а, средний размер кристаллов окислителя $r_0 = 60$ мкм) и мелкой (рис.1.б, средний размер кристаллов окислителя $r_0 = 8$ мкм) степени зернистости.



а) $r_0 = 60$ мкм.



б) $r_0 = 8$ мкм.

Рис.1. Вид структуры ГСС с различной степенью зернистости окислителя [3].

На рисунке 1, светлыми фрагментами показаны дискретные кристаллы окислителя (перхлората аммония) различной зернистости, распределенные в более темной матрице горючего (каучука). При этом, объемное содержание кристаллов окислителя в ГСС может достигать 80-95%, что, в ряде случаев, косвенно объясняет прием структурной «гомогенизации» гетерогенного смесового состава [8,10].

Наиболее известными и широко применяемыми классами ГСС, в настоящее время, являются [5,10]:

- смесевые ракетные топлива,
- смесевые взрывчатые вещества,
- пиротехнические составы,
- термитные СВС-системы.

Все эти ГСС, несмотря на существенные отличия в свойствах и эксплуатационных характеристиках, как отдельных компонентов, так и систем в целом, обладают рядом общих особенностей. В первую очередь, это проявляется в том, что воспламенение и самоподдерживающееся горение ГСС не представляется возможным без реализации физико-химических превращений в системе взаимодействующих компонентов, которое происходит как в гетерогенном режиме – в системе взаимодействующих фаз конденсированного и газообразного состояния, так и в гомогенном – на этапе тепловой активации и взаимодействия газообразных продуктов разложения.

При этом, реакции пиролиза обеспечивают установление необходимой массовой (концентрационной) и тепловой связи кинетических режимов физико-химических превращений.

Теоретический анализ процессов воспламенения и установившегося горения ГСС класса смесевых ракетных топлив показал существование нескольких взаимосвязанных этапов [1-3,10,11]:

1. Газификация окислителя. Этап, определяющий скорость реакции, включающий поверхностную, в том числе каталитическую десорбцию молекулярных компонентов (эндо- и экзотермические реакции).
2. Окислительно-восстановительные реакции продуктов пиролиза окислителя в газовой фазе (до момента возникновения диффузионного пламени, экзотермические реакции).
3. Пиролиз компонентов горючего в диффузионном пламени компонентов окислителя (эндотермические реакции).
4. Химические реакции взаимодействия продуктов пиролиза окислителя и горючего в диффузионном пламени (экзотермические реакции).

Для других классов ГСС, общая схема этапов воспламенения и горения в значительной степени не изменяется. При этом, существующая дисперсия связей и характера взаимодействующих этапов определяется различными эксплуатационными свойствами реагирующего гетерогенного состава [5].

Таким образом, механизм воспламенения и горения ГСС определяется интенсивностью и тепловыми эффектами переходных физико-химических реакций разложения – пиролиза компонентов в структуре гетерогенного пограничного слоя, «регулирующей» их динамическое и тепловое состояние в системе взаимодействующих фаз.

Авторами доклада разработана физическая модель и схема сквозного алгоритма вычислительного моделирования процессов в пограничном слое воспламенения ГСС с учетом влияния скоростей физико-химического разложения (пиролиза) конденсированных компонентов и химической кинетики разложения, тепловых эффектов взаимодействия продуктов реакций при поверхностной молекулярной десорбции и первичного диффузионного пламени в газофазной области.

Принимаемая модель квазигомогенной структуры ГСС [2] с приближением свойств гетерогенной среды характеристиками «монотоплива» (на основе окислителя), в представляемой работе модифицирована учетом точных значений теплофизических констант (коэффициента теплопроводности λ_i , удельной теплоемкости C_{p_i} и коэффициента температуропроводности a_i) для компонентов окислителей и горючего гетерогенных смесевых составов, заимствованных в литературных источниках [1,3-5,8].

Рассмотрим основные положения физической модели. Согласно схеме, процесс теплового нагружения воспламеняемой поверхности ГСС сопровождается комплексом теплофизических и кинетических явлений. Увеличение температуры поверхности гетерогенного состава $T_i(0,t)$ приводит к возникновению локальных потоков теплопереноса, повышению внутреннего теплосодержания (энтальпии) и скоростей молекулярного переноса в областях пограничного слоя конденсированной фазы $T_i(0+,t)$, что сопровождается формированием взаимных диффузионных потоков i -ых конденсированных компонентов.

При этом, изменения концентрации i -го компонента c_i в результате взаимной диффузии и конвекции определяются соотношениями [8,9]:

$$J_i = -\sum_k \rho_i \cdot \tilde{D}_{ik}(T_i) \cdot \frac{\partial c_k}{\partial x}, \quad \rho_i \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} - \omega_i(T_i) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) = -\frac{\partial J_i}{\partial x}, \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

или нелинейным параболическим уравнением конвективно-диффузионного переноса:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \omega_i(T_i) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D}_i(T_i) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \right), \quad i = 1, 2. \quad (2)$$

Разностные решения уравнения (2), анализ сходимости и вычислительной устойчивости, а также варианты постановки краевых условий для 2D- и 3D- реализаций представлены в работах [12,13]. При этом, необходимо учесть, что, в данном случае, изменение концентрации сопряжено с изменениями температуры, которые, в свою очередь, определяют конвективную скорость и коэффициенты диффузии компонентов конденсированной фазы.

Весьма интересным, с точки зрения возможной верификации данных, представляется решение данной, сопряженной задачи о взаимной диффузии компонентов конденсированных сред в условиях неоднородного кинетического прогрева с применением совершенных алгоритмов и методов «частиц в ячейках» с аппроксимацией свойств и состояния сплошной фазы (горючего) характеристиками «фиктивного газа» [14-16].

В уравнении (2), конвективный перенос концентрации пропорционален линейной скорости «отвода» массы i -го компонента $-\omega_i(T)$ при фазовых превращениях, что физически тождественно процессу термического разложения (фазового изменения, пиролиза) [8]. Принимаемая эмпирическая форма закона линейной скорости пиролиза $\omega_i(T)$, определяется традиционной аппроксимацией для кинетических процессов – экспоненциальной зависимостью Аррениуса [4,6,9]:

$$\omega_i(T) = A_i \cdot \exp\left(-\frac{B_i}{T_i}\right), \quad \omega_i(T) = A_i \cdot T_i^n \exp\left(-\frac{B_i}{T_i}\right), \quad (3)$$

где A_i – предэкспоненциальный коэффициент с размерностью линейной скорости [м/с], B_i – коэффициент температуры активации процесса [К].

Из анализа восстановленных данных с применением (3) следует, что скорость пиролиза горючего не значительно (не более чем на 20-40%) превышает данный показатель физико-химической активности окислителя. Так, при средней температуре $T = 600$ К, линейная скорость пиролиза перхлората аммония составляет $\sim 2,3$ м/с, нитрата аммония $\sim 0,3$ м/с. При этом, скорость пиролиза горючих компонентов: полистирола составляет $\sim 3,2$ м/с, пластика $\sim 2,8$ м/с.

С учетом выражения для линейной скорости пиролитического разложения компонентов конденсированной фазы, удельный (приведенный на единицу площади) импульс «фронта» реакции (со стороны газовой фазы) определяется зависимостью:

$$I_i^g(T_i) \equiv I_i^g(0+, t) = \rho_i \cdot \eta_i^2 \cdot \omega_i(T_i) = \rho_i \cdot \eta_i^2 \cdot A_i \cdot \exp\left(-\frac{B_i}{T_i}\right), \quad (4)$$

где η_i – доля конденсированной фазы, вступившей в химическую реакцию.

Включение данного множителя в зависимость для удельного импульса пиролиза (4) следует из предположения, что в рассматриваемом (на физическом уровне) процессе разлагается только часть химически реагирующей конденсированной фазы, определяемая ниже в системе уравнений теплового баланса. При этом, показатель степени совпадает со вторым порядком физической реакции. Согласно (4), значение удельного импульса реакции определяет количество движения газофазных продуктов пиролиза.

Удельный импульс конденсированной фазы определяет количество движения i -го компонента конденсированной фазы при молекулярной десорбции газофазных продуктов [6,8,11]:

$$I_i^s(T_i) \equiv I_i^s(0-, t) = \rho_i \cdot \eta_i^2 \cdot A_i \cdot \exp\left(-\frac{B_i}{T_i}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T_i}\right), \quad (5)$$

В работе [3] предложена аналогичная зависимость для вычисления удельного импульса компонентов со стороны газовой фазы при поверхностном пиролизе модельного ГСС. При этом, скорость пиролиза $\omega_i(T_i^{//})$ определяется «константой, соответствующей характерной температуре разложения» ($T_i^{//} = 472$ К, $\omega_i = 0,24$ м/с ?!).

Тепловое состояние i -го компонента конденсированной фазы с учетом кинетики внутренних тепловых источников определяется при решении системы неоднородных дифференциальных уравнений теплового баланса (для реакции нулевого порядка):

– теплопроводности с химической кинетикой:

$$C_{pi} \cdot \rho_i \cdot \left(\frac{\partial T_i}{\partial t} - \delta u(T_i) \cdot \frac{\partial T_i}{\partial x}\right) - \lambda_i \cdot \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} = \rho_i \cdot Q_i \cdot k_{oi} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T_i}\right), \quad (6)$$

где C_{pi} , λ_i , k_{oi} , E_i – теплофизические константы i -го компонента конденсированной фазы и кинетические постоянные химических реакций, Q_i – избыточный тепловой эффект химических реакций,

– массопереноса с химической кинетикой:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} - \delta u(T_i) \cdot \frac{\partial \eta_i}{\partial x} = k_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T_i}\right), \quad (7)$$

с определением конвективной скорости тепло- и массопереноса:

$$\delta u(T_i) = [\omega_i(T_i) - V_i(T_i)] \cdot H[T_i - T_i^*], \quad (8)$$

где $V_i(\dots)$ – массовая скорость i -го компонента конденсированной среды ГСС, определяемая с применением граничного условия (5), $H[\dots]$ – единичная функция Хевисайда, T_i^* – температура разложения i -го компонента конденсированной среды. В работах [3,5] приведены сведения о значениях температуры разложения компонентов окислителя: для нитрата аммония, данная температура составляет $T_i^* = 580$ К, для перхлората аммония – $T_i^* = 1060$ К.

Массовая скорость потока газофазных продуктов пиролитического разложения i -го компонента конденсированной среды ГСС и массовая концентрация газофазных продуктов в окрестности пограничного слоя определялись в соответствие с модельными представлениями работ, посвященных анализу процессов в пограничных

слоях реагирующих твердых сред [8,9].

При этом, влияние скоростей пиролитических реакций на интенсивность тепло- и массопереноса в пограничном слое активной твердой фазы может быть установлено при рассмотрении следующих пунктов:

– анализа влияния скоростей реакций пиролиза на интенсивность переходных процессов массовой и тепловой диффузии в конденсированной фазе воспламеняемого ГСС с учетом кинетики внутренних химических реакций;

– анализа влияния скоростей реакций пиролиза на интенсивность молекулярных десорбционных процессов на поверхности конденсированной фазы воспламеняемого ГСС с учетом кинетики поверхностных химических реакций газофазных компонентов (на примере процесса воспламенения гетерогенного состава с окислителем перхлоратом аммония);

– анализа влияния скоростей реакций пиролиза на интенсивность процессов переноса многокомпонентной газовой фазы со смешением и экзотермическим взаимодействием в пределах пограничного слоя с формированием первичного диффузионного пламени (на примере воспламенения гетерогенного состава с окислителем нитратом аммония). Обобщенное влияние скоростей пиролиза на интенсивность процессов тепло- и массопереноса в пограничном слое конденсированной фазы ГСС при воспламенении определяется при последовательном анализе изменения теплового состояния и кинетики физико-химических реакций.

Очевидно, что влияние кинетики химических реакций в конденсированной фазе и конвективной скорости пиролитического газоотвода устанавливается при анализе решений системы дифференциальных уравнений (6,7) с учетом соотношения (8).

На рисунках 2.1 и 2.2 представлены графические зависимости изменения температуры $T(0,t)$ пограничного слоя конденсированной фазы гетерогенного смесового состава ГСС_1 с содержанием нитрата аммония (85%) и смесового состава ГСС_2 с содержанием перхлората аммония (92%).



Рис.2.1. Графическая зависимость изменения температуры пограничного слоя ГСС_1:

состава с содержанием нитрата аммония 85%.

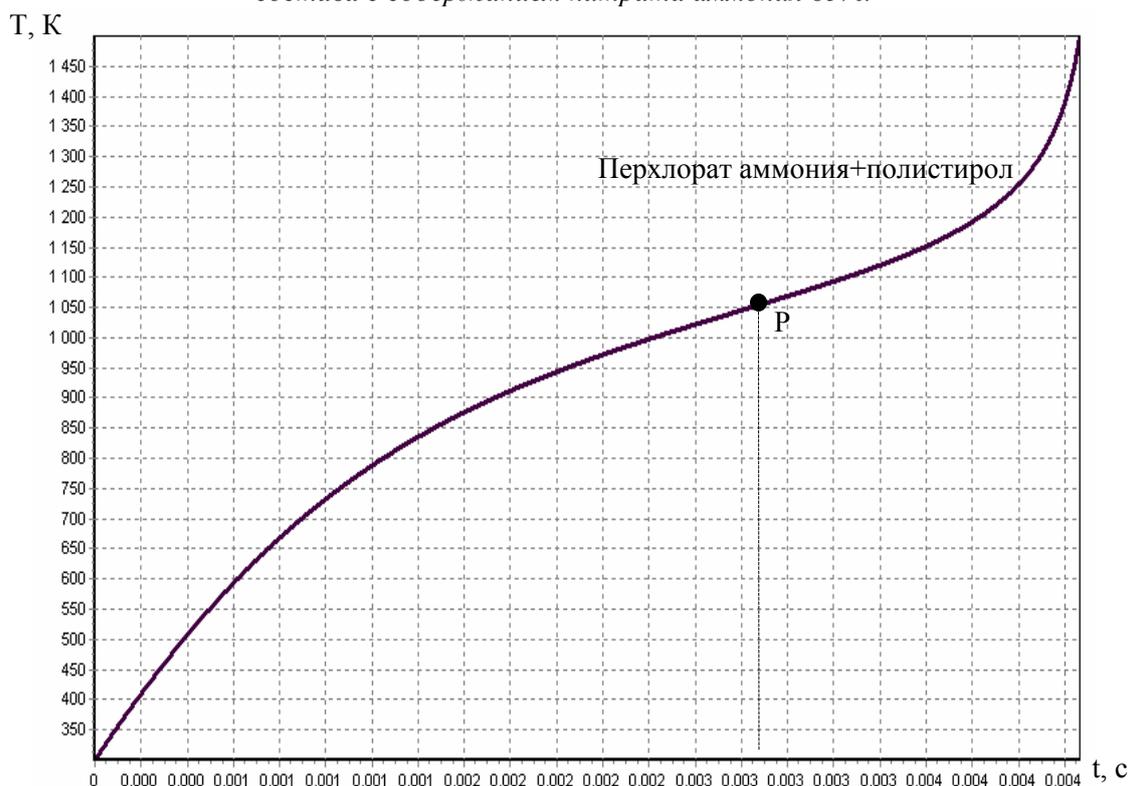


Рис.2.2. Графическая зависимость изменения температуры пограничного слоя ГСС_2: состава с содержанием перхлората аммония 92%.

На графиках, точкой «Р» показано время начала пиролитической реакции. Из анализа представленных зависимостей следует, что для рассматриваемых смесевых составов характерно существенное различие времени газонасыщения (газификации) конденсированной фазы. Так, для состава на основе нитрата аммония (рис.2.1), данное время составляет $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ с, при этом, для состава на основе перхлората аммония (рис.2.2), время данного переходного процесса в конденсированной фазе составляет $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ с. Соответственно, время пиролитических реакций (до момента воспламенения) для состава ГСС_1 составляет $4 \cdot 10^{-3}$ с, а для состава ГСС_2 – $2 \cdot 10^{-3}$ с.

Увеличение конвективной скорости газоотвода $\delta u_i(T_i)$ – величины, пропорциональной температуре i -го компонента пограничного слоя $T_i(0,t)$ и скорости реакции пиролитического разложения $\omega_i(T_i)$, приводит к адекватному снижению функции теплосодержания (энтальпии) компонентов пограничного слоя конденсированной фазы. Данный «теплофизический» эффект наблюдается при сравнительном анализе «наполненности» представленных графических зависимостей для ГСС с различными типами окислителей (рис.2.1 и 2.2).

Увеличение интенсивности (скоростей) пиролитических реакций и времени их существования в пограничном слое ГСС сопряжено со значительным увеличением их «эндотермического» вклада в суммарный энергетический (тепловой) баланс в пограничном слое, что, в потенциале, сказывается на изменении интегрального периода времени воспламенения – важной эксплуатационной характеристики гетерогенных смесевых составов, в том числе смесевых ракетных топлив. Таким образом, увеличение скоростей пиролиза и уменьшение времени газификации приводит к возрастанию периода времени предвоспламенительного прогрева твердой фазы ГСС, а в ряде случаев, и к исключению невозможности инициирования.

На рисунке 3 представлены зависимости изменения доли конденсированной фазы, вступившей в реакцию (уравнение 7) в функции температуры для гетерогенных смесевых составов на основе нитрата аммония (1) и перхлората аммония (2) в период теплового воспламенения.

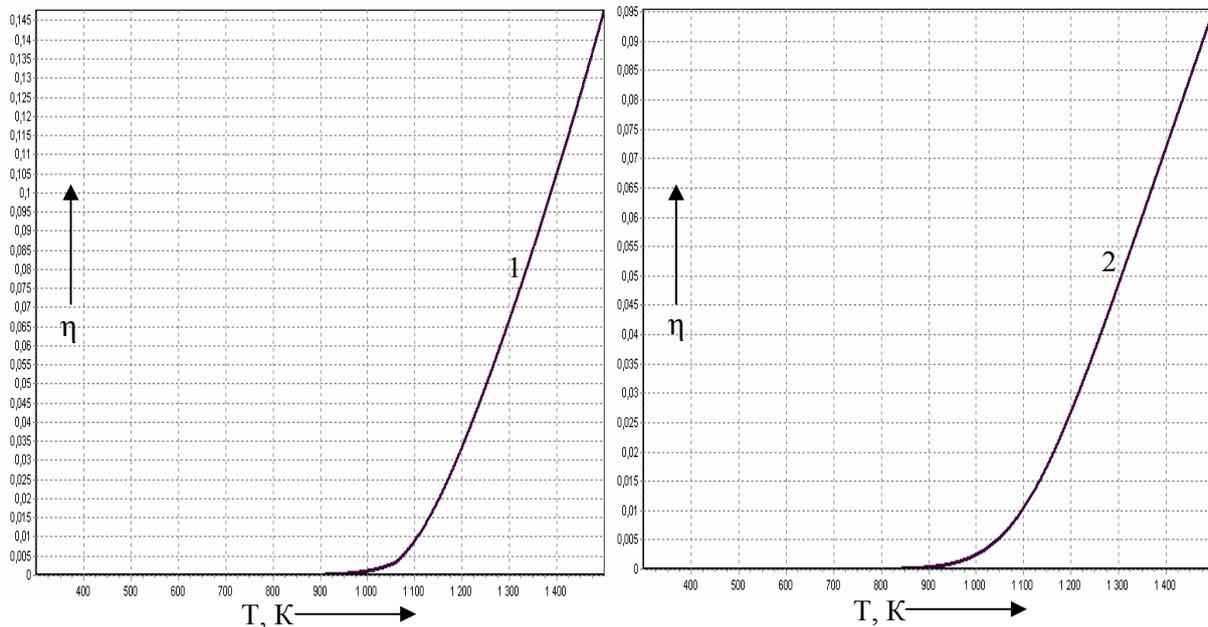


Рис.3. Графические зависимости изменения доли конденсированной фазы, вступившей в реакцию(уравнение 7) в пограничном слое гетерогенных смесевых составов:
 1– ГСС_1 (на основе нитрата аммония), 2–ГСС_2 (на основе перхлората аммония).

На рисунке 4 представлены зависимости изменения избыточной скорости конвективного газоотвода в пограничном слое гетерогенных смесевых составов рассматриваемого компонентного содержания.

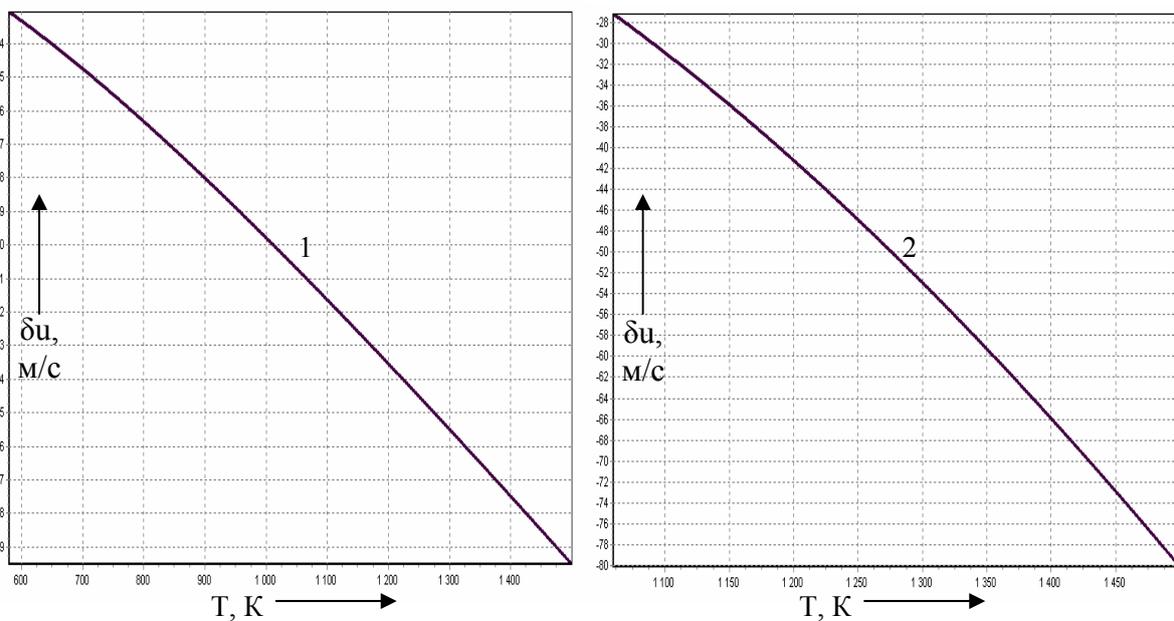


Рис.4. Графические зависимости изменения избыточной скорости конвективного газоотвода в пограничном слое гетерогенных смесевых составов:
 1– ГСС_1 (на основе нитрата аммония), 2–ГСС_2 (на основе перхлората аммония).

Из анализа представленных зависимостей (рис.3) следует, что к моменту воспламенения в реакцию экзотермического разложения вступает 14,5% активного слоя ГСС на основе нитрата аммония и 9% – состава на основе перхлората. Скорость пиролитического разложения ГСС на основе нитрата аммония существенно меньше данной скорости для состава на основе перхлората аммония (рис.4).

При этом, важным дифференциальным показателем интенсивности скорости пиролиза является значение частной производной вида:

$$\frac{\partial(\delta u_i)}{\partial T_i} = \left(\frac{\partial T_i}{\partial t} \right)^{-1} \cdot \frac{\partial(\delta u_i)}{\partial t}.$$

Значение частной производной конвективной скорости газоотвода по температуре i -го компонента для ГСС на основе нитрата аммония:

$$\frac{\partial(\delta u_i)}{\partial T_i} = 0,017 \text{ (м/с)} \cdot (1/\text{К}), T_i^* = 580 \text{ К},$$

для ГСС на основе перхлората аммония:

$$\frac{\partial(\delta u_i)}{\partial T_i} = 0,120 \text{ (м/с)} \cdot (1/\text{К}), T_i^* = 1060 \text{ К}.$$

Таким образом, значение производной, выражающей частное приращение функции конвективной скорости газоотвода на единичном интервале изменения температуры i -го компонента конденсированной фазы, для ГСС на основе перхлората аммония ~ 7 раз превышает данное значение для ГСС на основе нитрата аммония.

Рассмотрим влияние скоростей реакций пиролиза на интенсивность процессов переноса многокомпонентной газовой фазы с экзотермическим взаимодействием в пределах пограничного слоя (на примере воспламенения гетерогенного состава с окислителем нитратом аммония).

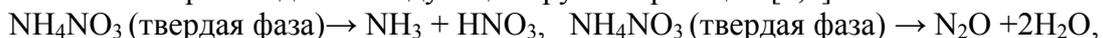
Следуя [1,3,5] будем считать, что для топлив на основе NH_4NO_3 с компонентами горючего, содержащего низкую атомарную концентрацию кислорода, экзотермические реакции между продуктами начального пиролиза (газификации) конденсированной фазы происходят, в основном, в газообразной среде, причем температура в зоне диффузионного пламени нитрата аммония достигает 1250 К.

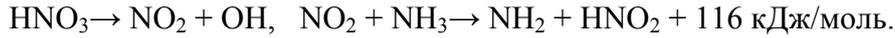
Принимается [1], что зона диффузионного пламени, характеризуемая окислительно-восстановительными взаимодействиями газофазных компонентов, «обволакивает» частицы горючего, которые газифицируются на некотором удалении от поверхности фазового раздела. При этом, на свободную поверхность конденсированного окислителя оказывают воздействия тепловые потоки предварительно перемешанных и вступающих в химическое взаимодействие компонентов пиролиза окислителя NH_3 и HNO_3 , а область взаимодействия компонентов окислителя и продуктов разложения (пиролиза) горючего устанавливается на слишком большом расстоянии и не оказывает заметного динамического и теплового влияния на интенсивность процессов тепло- и массопереноса в конденсированной фазе.

Пиролитическая реакция разложения нитрата аммония (на режиме газификации твердой фазы) может быть представлена в виде [1,5]:



При этом, образованные компоненты NH_3 и HNO_3 в условиях высоких температур пограничного слоя также участвуют в реакциях разложения, например диссоциации $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$, вступают в окислительно-восстановительные взаимодействия: $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и др. Сценарий процесса формирования компонентов газовой фазы качественно воспроизводится следующей группой реакций [1,7]:

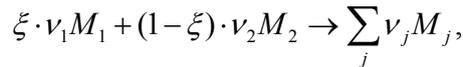




В работах [7,11] представлена полная кинетическая схема реакций в соединениях N–H- и H–N–O- компонентов, включающая 120 типов взаимодействий, а также значения кинетических коэффициентов для прямых и обратных реакционных стадий. Из приведенной схемы химических уравнений следует, что основными компонентами газовой фазы пиролиза нитрата аммония, вступающими в активную экзотермическую реакцию с максимальным тепловым эффектом, являются: NH_3 , NO_2 , OH и $2\text{H}_2\text{O}$.

Очевидно, что на интенсивность данных химических реакций в пограничном слое газовой фазы будут оказывать влияние нелинейные эффекты газодинамических процессов переноса [8,9,12,13].

В соответствии со спецификой решаемой задачи, представим рассматриваемый физико-химический процесс разложения в виде следующей формализации:



где ξ , $(1 - \xi)$ – содержание окислителя и горючего в гетерогенном смесевом составе, ν_1 , ν_2 , ν_j ($j = 1,4$) – стехиометрические коэффициенты компонентов конденсированной и газообразной фазы,

M_1 , M_2 , M_j – молекулярные веса компонентов конденсированной и газообразной фазы.

Для процессов в двухфазной, многокомпонентной среде, система определяющих дифференциальных уравнений запишется в виде:

– уравнение сохранения массы i -ых компонентов ГСС:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = -\varphi_i \cdot k_{oi} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T_i}\right) = -K_i(T_i), \quad \varphi_i = c_i \cdot \left(\rho_i \cdot \sum_k \frac{c_k}{\rho_k}\right)^{-1}, \quad (9)$$

где φ_i – объемная доля i -го компонента конденсированной фазы в гетерогенном смесевом составе, K_i – массовая скорость разложения i -го компонента в составе конденсированного ГСС,

– уравнение неразрывности фазы j -го продукта газовой фазы:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_j \cdot \varphi_j) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_j \cdot \varphi_j \cdot w_j) = \frac{\nu_j \cdot M_j}{\nu_i \cdot M_i} \cdot \rho_i \cdot K_i(T_i), \quad (10)$$

где w_j – скорость j -го компонента газовой фазы,

– уравнение сохранения импульса газовой фазы и уравнение состояния n -компонента газообразной фазы:

$$\rho_j \varphi_j \left(\frac{\partial w_j}{\partial t} + w_j \frac{\partial w_j}{\partial x} \right) + \varphi_j \cdot \frac{\partial p_j}{\partial x} = -\frac{\nu_j \cdot M_j}{\nu_i \cdot M_i} \cdot \rho_i \cdot K_i(T_i) \cdot (w_j - W), \quad p_j = \rho_j \cdot R \cdot T_j \cdot \sum_n \frac{c_n}{M_n}, \quad (11)$$

где p_j – давление газовой фазы продуктов пиролиза, T_j – температура газовой фазы, W – значение скорости газа внешнего воспламеняющего источника,

– уравнение сохранения энергии твердой фазы i -го компонента:

$$\rho_i \cdot C_{pi} \cdot \frac{\partial T_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_i \cdot \varphi_i \cdot \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) = -\rho_i \cdot K_i(T_i) \cdot q_i, \quad (12)$$

где q_i – тепловой эффект разложения i -го компонента конденсированной фазы,

– уравнение сохранения энергии газообразного j -го компонента:

$$\rho_j \cdot \varphi_j \cdot C_{pj} \cdot \frac{DT_j}{Dt} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_j \cdot \varphi_j \cdot \frac{\partial T_j}{\partial x} \right) - \frac{D}{Dt} (p_j \cdot \varphi_j) = \frac{1}{2} \cdot \rho_j \cdot w_j^2 \cdot \frac{\nu_j \cdot M_j}{\nu_i \cdot M_i} \cdot K_i(T_i), \quad (13)$$

где $D.../Dt$ – полная (субстанциональная) производная, а тепловой эффект химической реакции взаимодействующих компонентов газовой фазы учитывается в условии теплового баланса на границе раздела сред.

Замечательной особенностью разработанной формы уравнений (9-13) является установление в источниковом слагаемом правой части функции массовой скорости физико-химического разложения i -го компонента конденсированной фазы, определяемой местной температурой. Выше было показано, что данная скорость физически тождественна скорости пиролиза

Теоретическая состоятельность данной гипотезы подтверждается проведенными исследованиями процессов переноса в пограничных слоях малой протяженности, а также сравнениями расчетного значения толщины пограничного слоя (координаты удаления фронта диффузионного пламени – завершения реакции $\text{NO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HNO}_2$) с результатами эмпирической зависимости, приведенной в работе [1] (таблица).

Таблица

Значение p_j , МПа	0,1	0,3	0,8	1,0
Расчетное значение толщины, мкм	0,81	0,78	0,64	0,56
Данные зависимости в работе [1], мкм	0,75	0,72	0,58	0,52
Отклонение, %	+8,0	+8,3	+10,3	+7,7

На рисунке 5 представлены графические зависимости изменения температуры в пограничном слое газовой фазы ГСС на основе нитрата аммония (при $X_1 = 0,25 \cdot 10^{-6}$ м и $X_2 = 0,5 \cdot 10^{-6}$ м) с учетом тепловых эффектов экзотермических реакций в конденсированной фазе и физико-химических взаимодействий продуктов пиролиза.

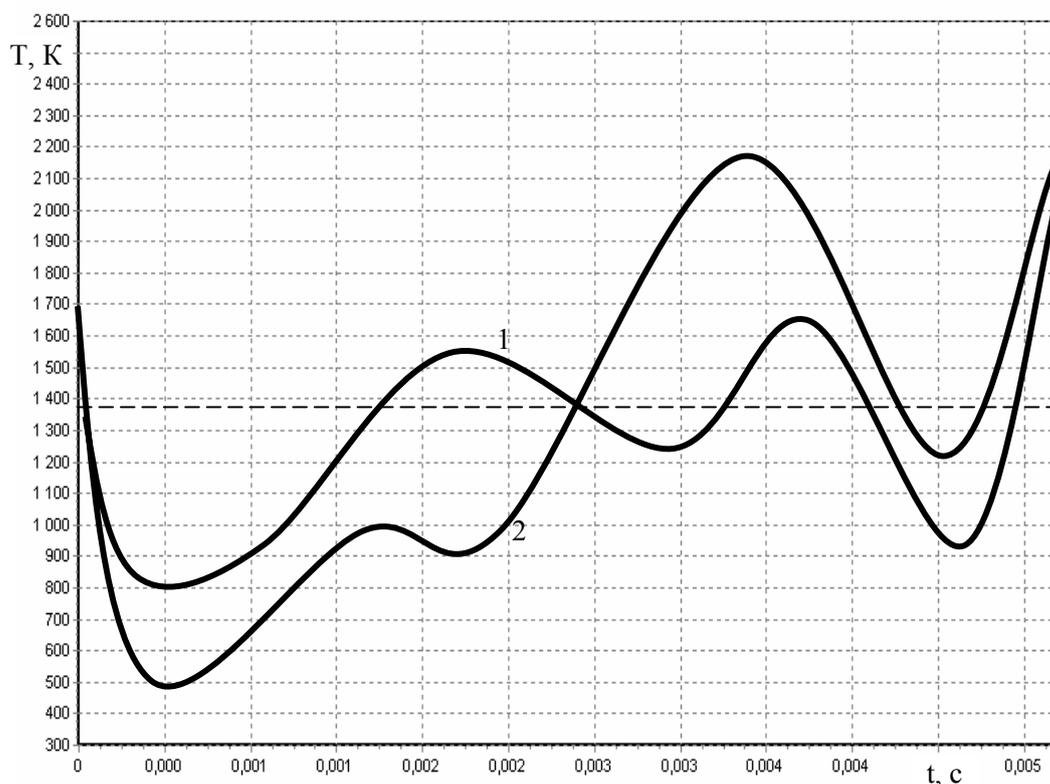


Рис. 5. Графические зависимости изменения температуры в пограничном слое газовой фазы ГСС на основе нитрата аммония: 1 – $X_1 = 0,25$ мкм, 2 – $X_2 = 0,5$ мкм.

Штриховой линией показан уровень температуры пиролиза газовой фазы 1370 К [1].

Литература.

- [1] Чейкен Р.Ф., Андерсен В.Х. Роль связки при горении смесевых топлив. – В сб. статей «Исследования ракетных двигателей на твердом топливе». Пер. с англ. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – С. 160-171.
- [2] Струнин В.А., Манелис Г.Б. Механизм горения смесевых твердых топлив. – Физика горения и взрыва, 1979, № 5. – С.24-33.
- [3] Саммерфилд М., Сатерленд Г.С., Уэбб М.Дж., Холл К.П. Механизм горения топлив на перхлорате аммония. – В сб. статей «Исследования ракетных двигателей на твердом топливе». Пер. с англ. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – С. 104-130.
- [4] Чейкен Р.Ф., Эдвардс Дж. Решеточная модель кинетики тепловыделения гетерогенных составов. – В сб. статей «Детонация и взрывчатые вещества». М.: «Мир», 1980. – С.375-390.
- [5] Кубота Н. Ракетные топлива и взрывчатые вещества: перевод отдельных глав на правах рукописи. Под ред. Г.В.Куценко. – Пермь: ГУП «НИИ полимерных материалов», 2003. – 256 с.
- [6] Fifer R.A. Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellants. – Combustion and Flame, 1982, N4 – p.177-226.
- [7] Coltrin M.E., Ree R.J., Rupley F.M. Surface Chemkin: A General Formalism and Software for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Gas-Surface Interface.– J. Chemical Kinetics, 23:1111, 1993.
- [8] Гришин А.М., Фомин В.М. Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред. – Новосибирск: Издательство «Наука» СО АН СССР, 1984. – 313 с.
- [9] Алексеев Б.В., Гришин А.М. Физическая газодинамика реагирующих сред. – Уч. пособие. М.: «Высшая школа», 1985. – 464 с.
- [10] Рашковский С.А. Статистическое моделирование процессов горения гетерогенных конденсированных смесей – Дисс. на соиск. уч. степ. докт. физ.-мат. наук./ М.: ИПМех, 2004. – 475 с.
- [11] Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение: физические и химические аспекты, моделирование и эксперименты. – Пер. с англ. Г.Л.Агафонова. М.: Физматлит, 2003. – 352 с.
- [12] Роуч П. Вычислительная гидродинамика: Пер. с англ. – М.: «Мир», 1980. – 644 с.
- [13] Поттер Дж. Вычислительные методы в физике: Пер. с англ. – М.: «Мир», 1975. – 386 с.
- [14] Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: идеи, методы, примеры. – М.: Физматлит, 2005. – 320 с.
- [15] Иванов М.Ф., Гальбурт В.А. Численное моделирование динамики газов и плазмы методами частиц: Учебное пособие. – М.: МФТИ, 2000. – 164 с.
- [16] Григорьев Ю.Н., Вшивков В.А., Федорук М.П. Численное моделирование методами частиц в ячейках. – Новосибирск: «Наука» СО РАН, 2004. – 360 с.