

**ФОРМАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ,  
ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОХА**

А. А. Зенин  
(Москва)

Измерение распределения температур в области различных реакций, составляющих горение пороха, позволяет выделить характерные зоны, в которых эти реакции по преимуществу протекают.

Распределение температур в газовой фазе (при  $T > 800^\circ \text{C}$ ) горящего пороха при давлениях 20–66 атм оптическим методом рассматривалось в работах [1, 2], где показано существование разделенных в пространстве зон реакций в газовой фазе (пародымогазовая зона и зона пламени) и приближенно определено количество тепла, выделяющегося в каждой зоне. Там же сделана попытка построить распределение скорости объемного тепловыделения по зонам, однако то обстоятельство, что оптическим методом получается распределение температуры лишь в конце пародымогазовой зоны, ограничило возможности такого построения зоной пламени.

Приводимое здесь исследование опирается на работу [3], в которой единым методом (с помощью тонких — толщиной 3,5 м — тугоплавких термопар) в интервале давлений 5–150 атм получено полное распределение температур в конденсированной и газовой фазах при горении пороха Н. Полученные профили температур позволяют построить распределение объемной скорости тепловыделения по всей области горения и сделать следующий шаг в изучении химизма горения: оценить формальные (эффективные) кинетические характеристики реакций в различных зонах горения.

Для расчета объемной скорости тепловыделения  $\Phi$  использовалось уравнение теплопроводности

$$\frac{d}{dx} \lambda(T) \frac{dT}{dx} - c_p(T) m \frac{dT}{dx} + \Phi(T) = 0,$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $c_p$  — удельная теплоемкость;  $m$  — массовая скорость горения. Это уравнение представлялось в конечных разностях.

Для газовой фазы удобнее пользоваться выражением

$$\begin{aligned} \Phi(T_i) = & \frac{2\lambda_1(T_i)}{\Delta x^2} \left\{ T_i - \left[ 0,5 + \frac{c_{p1}(T_i)}{\lambda_1(T_i)} \cdot \frac{m \Delta x}{4} - \right. \right. \\ & - \frac{\lambda_1(T_{i+1}) - \lambda_1(T_{i-1})}{8\lambda_1(T_i)} \left. \right] T_{i-1} - \left[ 0,5 - \frac{c_{p1}(T_i)}{\lambda_1(T_i)} \cdot \frac{m \Delta x}{4} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\lambda_1(T_{i+1}) - \lambda_1(T_{i-1})}{8\lambda_1(T_i)} \right] T_{i+1} \right\}. \end{aligned}$$

Здесь  $T_{i-1}$ ,  $T_i$ ,  $T_{i+1}$  — последовательные значения температур, взятые на экспериментальном температурном распределении через интервал расстояний  $\Delta x$ . Функции  $\lambda_1 = f(T)$ ,  $c_{p1} = f(T)$  рассчитывались по составу продуктов горения. Для конденсированной фазы (к-фазы) лучше пользоваться выражением

$$\Phi(T_i) = 2 \frac{\lambda_3}{\Delta x^2} \left\{ T_i - \left( 0,5 + \frac{u_3}{a_3} \frac{\Delta x}{4} \right) T_{i-1} - \left( 0,5 - \frac{u_3}{a_3} \frac{\Delta x}{4} \right) T_{i+1} \right\}.$$

где  $a_3$  — температуропроводность к-фазы;  $u_3$  — линейная скорость горения. (Индекс 1 означает газовую фазу, индекс 3 — к-фазу.)

Ошибку в вычислении  $\Phi$  можно оценить по формуле

$$\Delta \Phi = \left[ \frac{4\lambda}{\Delta x^2} + \frac{c_p m}{\Delta x} \right] \cdot \Delta T.$$

из которой видно, что при слишком малых интервалах  $\Delta x$  ошибка резко возрастает, при слишком больших интервалах выпадают существенные детали температурного профиля. Распределение  $\Phi$  в пародымогазовой зоне рассчитывается с оцененной по этой формуле относительной ошибкой 10–20% (относительно  $\Phi_{\max}$ ,  $\Delta T = 5^\circ$ ) при  $\Delta x = 8 \div 20 \mu$ , что вполне приемлемо. Практический разброс  $\Phi$  меньше. Распределение  $\Phi$  в зоне пламени рассчитывается примерно с той же оцененной относительной ошибкой ( $\Delta T = 10^\circ$ ) при  $\Delta T = 100 \mu$ , что также приемлемо, так как профиль температуры в пламени значительно более пологий. Распределение  $\Phi$  в к-фазе при том же  $\Delta x$ , что и в пародымогазовой зоне (а больше  $\Delta x$  сделать нельзя), рассчитывается с довольно большой средней относительной ошибкой (около 50% при  $\Delta T = 3^\circ$ ). Это распределение использовалось лишь для определения положения  $\Phi_{\max}$ .

На рис. 1 в качестве примера приведена полученная указанным способом из экспериментального температурного профиля зависимость  $\Phi = \Phi(T)$ . Отчетливо видны: зона выделения тепла в к-фазе до первого минимума  $\Phi(T)$ , затем пародымогазовая зона и, наконец, через интервал в  $150^\circ$  зона пламени (при  $p > 20 \text{ атм}$ ).

Полученные распределения скорости объемного тепловыделения  $\Phi$  могут быть описаны через формальные кинетические коэффициенты различными способами.

Найдем эффективные порядки реакций в зонах газовой фазы. Как известно [4], скорость тепловыделения в зоне реакции может быть представлена выражением

$$\Phi(T) = An_0^y \left[ \frac{T_0}{T} \cdot \frac{T_{\text{кон}} - T}{T_{\text{кон}} - T_0} \right]^y e^{-\frac{E}{RT}},$$

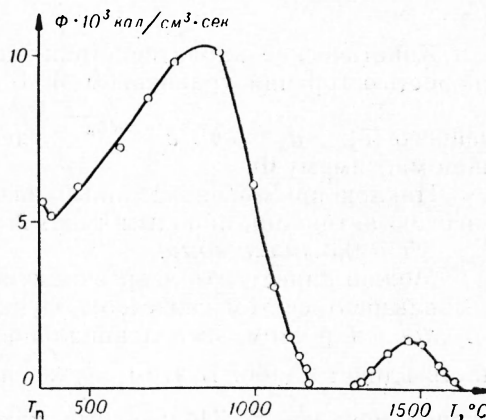


Рис. 1. Зависимость объемной скорости тепловыделения от температуры в зоне горения пороха Н,  $p = 20 \text{ атм}$ .

где  $A$  — предэкспонент;  $E$  — энергия активации реакции;  $n_0$  — начальная концентрация исходных веществ;  $T_{\text{кон}}$  — конечная температура рассматриваемой зоны;  $\nu$  — порядок реакции;  $T_0$  — начальная температура зоны.

Если брать  $\Phi$  при фиксированной температуре, но при различных давлениях, то по наклону прямой  $\lg \Phi_{T_{\text{const}}} = B + \nu \lg p$  ( $n_0 \sim p$ ) можно получить значение  $\nu$  при выбранной температуре (рис. 2).

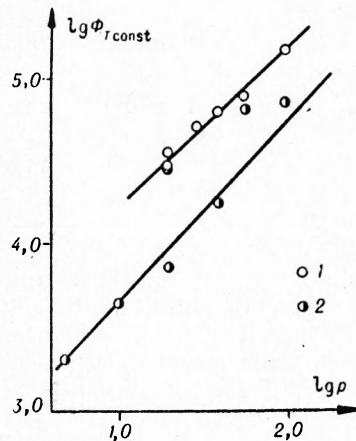


Рис. 2. Зависимость  $\lg \Phi_{T_{\text{const}}}$  от  $\lg p$  для пародымогазовой зоны.  
1 —  $\Phi$  при  $T = 600^\circ \text{C}$ ; 2 —  $\Phi$  при  $T = 700^\circ \text{C}$ .

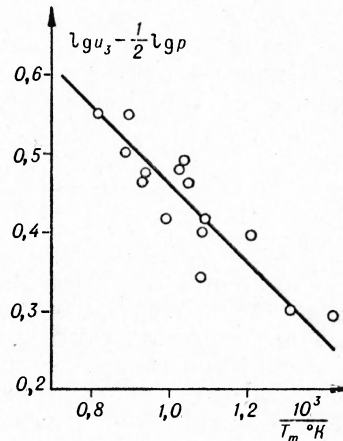


Рис. 3. Зависимость  $\lg u_3 - \frac{1}{2} \lg p = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$  для пародымогазовой зоны.

Кинетические характеристики каждой зоны (газовой) связаны со скоростью горения уравнением Я. Б. Зельдовича и А. Д. Франк-Каменецкого [5]:  $u_3 = c p^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT_m}}$ , где  $T_m$  — температура, соответствующая максимуму  $\Phi$ .

Наклон прямой, показанный на рис. 3, позволяет найти среднюю энергию активации пародымогазовой зоны, которая оказывается равной  $E_{\text{дг}} = 5 \pm 0,3$  ккал/моль.

Можно определить энергию активации в начале каждой зоны, если воспользоваться тем свойством функции  $\Phi$ , что до максимума ее рост обусловлен ростом экспоненциального члена, а предэкспоненциальная часть влияет слабо. В этом случае наклон прямой  $\ln \Phi(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  пропорционален  $E$ . Полученные таким способом  $E_{\text{дг}}$  также близки к 5 ккал/моль. Для зоны пламени  $T_m$  изменялась очень слабо, поэтому энергия активации пламени  $E_{\text{пл}}$  вычислялась только вторым способом. Она оказалась равной  $\sim 50$  ккал/моль.

Приблизительная оценка энергии активации зон для отдельного температурного профиля может быть сделана по формуле

$$\int_{T_{\text{кон}}} \Phi(T) dT = \Phi_{\text{max}} \frac{RT_{\text{кон}}^2}{E},$$

которая дает значения  $E$ , близкие к полученным другими методами (например, для  $p = 20$  атм  $E_{\text{дг}} \cong 7$  ккал/моль,  $E_{\text{пл}} \cong 42$  ккал/моль).

Порядки реакций в зонах можно оценить и другим путем. Из условия максимума функции  $\Phi(T)$  получается уравнение  $\frac{\nu}{E} = \frac{T_{\text{кон}} - T_m}{R T_m T_{\text{кон}}}$ , которое позволяет оценить  $\nu$ , если известно  $E$ . В рассматриваемом интервале давлений расчет  $\nu$  по известному  $E$  дает порядок реакций в пародымогазовой зоне, как и ранее, равный единице. Для зоны пламени  $\nu$  оказывается равным двум. Нужно отметить, что расчеты порядка реакций в пародымогазовой зоне, изложенные выше, касались области тепловыделения от начала зоны до максимума скорости тепловыделения включительно. Если попытаться оценить первым методом порядок реакции за максимумом тепловыделения, то получаются порядки выше первого. Для температур 800 и 900°С получается  $\nu=1,7$ , что, по-видимому, свидетельствует о преобладании газофазных реакций в конце пародымогазовой зоны и о плавном переходе от мономолекулярных реакций в пародымогазовой зоне к бимолекулярным в пламени.

Экспериментально полученная зависимость температуры  $T_n$  первого максимума тепловыделения (он отождествляется с поверхностью пороха) от давления для пороха Н позволяет также рассчитывать энергию активации реакции этой зоны  $E_{\text{к.ф}}$  (процесса в реакционном слое конденсированной фазы). Функцию  $\ln u_3 = f(1/T_n^\circ \text{К})$  см. на рис. 4.

Отчетливо видны две области значений:  $E_{\text{к.ф}}$  — область малых значений ( $E_{\text{к.ф}} \cong 6,5$  ккал/моль) при  $p=1 \div 10$  атм и область больших значений эффективной энергии активации ( $E_{\text{к.ф}} = 26$  ккал/моль) при  $p=10 \div 150$  атм. В связи с этим следует отметить, что зависимость скорости горения пороха от давления в этих двух интервалах по давлению также имеет различный характер (см. [3]).

Если в интервале  $p=10 \div 150$  атм скорость горения пропорциональна давлению в степени 0,7, то в интервале  $p=1 \div 9$  атм — в степени 0,4. Вполне возможно, что изменение характера кривой  $u=f(p)$  связано с изменением механизма разложения к-фазы, проявляющегося в изменении  $E_{\text{к.ф}}$ .

Значения  $E_{\text{к.ф}}$  вычислялись в предположении, что в реакционном слое к-фазы имеет место нулевой порядок реакции по давлению. Наличие в реакционном слое газовых пузырьков, в которых могут протекать суммарно экзотермические реакции, требует учесть зависимость от давления. Однако точность кривой  $\Phi$  для к-фазы, как уже указывалось, недостаточна для получения  $\nu_{\text{к.ф}}$ , чем и вызвано сделанное выше предположение  $\nu_{\text{к.ф}} = 0$ . Грубую верхнюю оценку  $\nu_{\text{к.ф}}$  все же можно сделать, если предположить, что в реакционном слое к-фазы существует подобие полей концентраций и температур. Это равносильно предположению о преобладающей роли (по тепловыделению) газовых реакций в реакционном слое к-фазы.

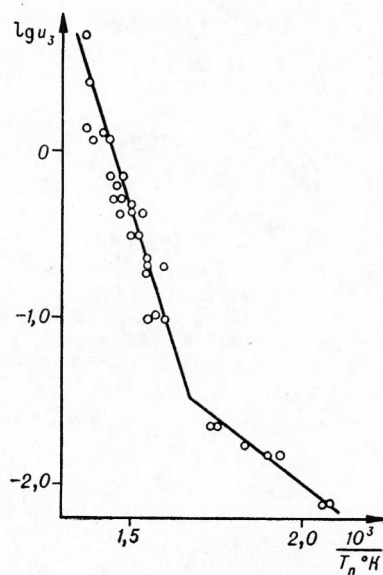


Рис. 4. Зависимость  $\lg u_3 = f\left(\frac{1}{T_n^\circ \text{К}}\right)$  для реакционного слоя к-фазы.

Тогда для вычисления  $\nu_{к.ф.}$  можно воспользоваться уравнением  $\frac{\nu_{к.ф.}}{E_{к.ф.}} = \frac{T'_{кон} - T_{п.}}{RT_{п.} T'_{кон}}$ , где  $T'_{кон}$  — температура в конце реакционной зоны в к-фазе, за которую естественно принять температуру, соответствующую минимуму объемной скорости тепловыделения, находящемуся между максимумами  $\Phi$  к-фазы и пародымогазовой зоны. В среднем, для давлений  $p > 10$  атм  $T'_{кон} - T_{п.} \approx 50^\circ$ , что дает для  $\nu_{к.ф.} \approx 0,5$  и для  $E_{к.ф.} \approx 12$  ккал/моль.

Подчеркнем, что в каждой из выделенных зон может протекать сложный набор последовательно-параллельных реакций, представление которых через одну единственную реакцию (вследствие чего ее кинетические характеристики названы формальными или эффективными) является идеализацией процесса, вызванной необходимостью описать его. В качестве примера сложности процесса в отдельной зоне можно указать на отмеченное выше возрастание порядка реакции в конце пародымогазовой зоны.

В заключение следует отметить, что пока (в рамках этой работы) отсутствует возможность определения энергий активации зон из температурного коэффициента скорости горения, поскольку нам неизвестна зависимость  $s$  и  $T_m$  от начальной температуры пороха — величин, входящих в уравнение  $u = sr^{\nu/2} e^{-\frac{E}{2RT_m}}$ , из которого обычно получают связь температурного коэффициента и  $E$ .

Поступила в редакцию  
4/1 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Л. Н. Гальперин. Докл. АН СССР, 1959, 127, 1, 131.
2. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Г. В. Лукашеня. Докл. АН СССР, 1960, 135, 4, 913.
3. А. А. Зенин. Канд. дисс. ИХФ АН СССР. М., 1962.
4. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва, М., изд. МГУ, 1957.
5. Г. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 10.