

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. Изд. АН СССР, 1944.
2. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. Изд. АН СССР, 1958.
3. А. Г. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
4. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
5. Л. Брайс, Б. Крауфорд и др. ВРТ, 1951, 4.
6. В. М. Мальцев, А. Г. Стасенко и др. ФГВ, 1973, 9, 2.
7. Е. Л. Давидчук, В. М. Мальцев. ФГВ, 1974, 10, 5.
8. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
9. Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., «Мир», 1969.
10. W. M. Mal'tsev. Gen. Sem. Dep. Chem. Eng. Un. Utah, 1972.
11. R. F. Nightingale, A. R. Downie et al. J. Phys. Chem., 1954, 53, 1047.
12. E. Zirkind. 11-th Symp. Int. on Comb. Berkeley, 1966, p. 613.
13. H. A. Bent, B. Crawford. J. Phys., Chem., 1959, 63, 941.
14. П. Ф. Похил. Докт. дисс. ИХФ АН СССР.
15. H. A. Bent, B. Crawford. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 1793.
16. D. P. Needham, J. Powling. Proc. Roy. Soc. (London), 1955, 232A, 337.
17. N. D. Scheer. 5-th Symp. Int. on Comb. N. Y., 1955, p. 435.
18. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., «Наука», 1966.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. Глушко. М., 1962.

УДК 662.2+536.46

О КРИТИЧЕСКОМ ДИАМЕТРЕ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожиллов

(Москва)

Вопрос о влиянии теплотерь на возможность существования стационарного режима горения и на его устойчивость теоретически рассматривался в [1—5]. В [1] исследовалось горение газов, причем было показано, что понижение температуры в зоне горения из-за теплоотвода обратно пропорционально квадрату скорости горения. Это обстоятельство приводит к тому, что при достаточно больших теплотерях (малых диаметрах образца) и сильной зависимости скорости горения от температуры в зоне химической реакции происходит срыв горения — стационарный режим вообще не существует. В [2] указано, что при горении конденсированных веществ неадиабатичность процесса приводит к потере устойчивости стационарного режима. Граница возможности его существования не достигается. Связь скорости горения на пределе устойчивости со скоростью в адиабатических условиях и выражение для критического диаметра найдены в [3]. Отметим, что в [2, 3] горение рассматривалось в предположении, что температура поверхности горящего вещества не зависит от начальной температуры.

В [4, 5] исследовалось влияние теплотерь на возможность существования и устойчивость стационарного режима горения безгазовых систем. Установлено, что в таких системах при увеличении теплоотвода может осуществляться как срыв горения (отсутствие стационарного режима), так и потеря устойчивости. Та или иная возможность реализуется в зависимости от значений начальной температуры и температурного коэффициента скорости горения.

Теория критического диаметра горения конденсированных веществ

Рассмотрим вопрос о влиянии теплотерь на возможность существования и устойчивость стационарного режима горения конденсированных систем. В дальнейшем рассматривается модель, включающая в себя бесконечно узкие зоны тепловыделения на поверхности конденсированной фазы (температура поверхности T_1) и в газовой фазе (температура зоны пламени T_2).

Решение двумерной задачи теплопроводности в предположении плоской зоны химической реакции с постоянным по сечению трубы тепловыделением приводит к следующему выражению для теплотерь из конденсированной фазы

$$\Delta q_1 = a_1 c \chi (T_1 - T_0), \quad a_1 = 32/3\pi, \quad \chi = \kappa/ud \quad (1)$$

и для изменения температуры во фронте пламени

$$\Delta T_2 = a_2 \chi \theta, \quad \theta = T_2 - T_0, \quad a_2 = \frac{16}{\pi} \left(\frac{\lambda' c}{\lambda c'} + \frac{2}{3} \frac{T_1 - T_0}{\theta} \right), \quad (2)$$

где λ и λ' — коэффициенты теплопроводности конденсированной и газовой фаз; c и c' — удельные теплоемкости; κ — коэффициент теплопроводности конденсированной фазы; u — линейная скорость горения; d — диаметр образца.

Величины Δq и ΔT_2 обратно пропорциональны ud , а не $(ud)^2$, как в [1, 3]. Это связано с наличием в зоне подогрева большого градиента температур к стенкам трубы, пропорционального u/κ , а не $1/d$, как обычно принимается.

Условие срыва горения может быть получено, как и в [1]. Для веществ с постоянным температурным коэффициентом скорости горения $\beta = d \ln u / dT_0 = \text{const}$ оно имеет вид

$$a_2 \beta \chi c \theta = 1. \quad (3)$$

Отношение адиабатической скорости к скорости при срыве

$$u^a/u_c = e, \quad (4)$$

а не $\sqrt{e}$, как в [1].

Покажем, что прежде чем наступает срыв горения, связанный с отсутствием стационарного режима, последний теряет устойчивость. Условие устойчивости в адиабатическом режиме выражается через два параметра [6, 7]:

$$k = (T_1^a - T_0) \frac{d \ln u^a}{dT_0}, \quad r = \frac{dT_1^a}{dT_0}. \quad (5)$$

При

$$r > \frac{(k-1)^2}{k+1} \quad (6)$$

система горит устойчиво — случайные малые возмущения затухают со временем. В области

$$\frac{(k-1)^2}{k+1} > r > (\sqrt{k} - 1)^2 \quad (7)$$

теория, построенная в линейном по амплитуде возмущения приближе-

нии, предсказывает колебательный режим горения с растущей во времени амплитудой возмущения. Наконец, при

$$v < (\sqrt{k} - 1)^2 \quad (8)$$

колебания отсутствуют, амплитуда возмущения экспоненциально возрастает со временем.

Для постоянной температуры поверхности ($r=0$) условие устойчивости гласит [2]

$$k < 1. \quad (9)$$

Изменению температуры горения ΔT_2 соответствует определенное понижение температуры поверхности $T_1^a - T_1$. Его можно найти из условия равенства массовых скоростей горения в конденсированной и газовой фазах $m_1 = m_2$. Таким образом, наличие теплотерь приводит к стационарному режиму со скоростью горения и температурами зон реакций, зависящими от диаметра образца. Устойчивость такого режима горения может быть рассмотрена аналогично [6, 7] в предположении одномерности задачи, которое оправдано безынерционностью газовой фазы и относительно малыми теплотерями из конденсированной фазы. Исследование устойчивости приводит к соотношениям (6) — (9), в которые вместо k и r входят аналогичные величины k_χ и r_χ , найденные по формулам (5), но в режиме с теплотерями.

Если в адиабатическом режиме система, характеризуемая параметрами k и r , находилась в области устойчивого горения (соотношение (6)), то с уменьшением диаметра возможно приближение к границе устойчивости горения

$$r_\chi = \frac{(k_\chi - 1)^2}{k_\chi + 1}, \quad (10)$$

переход через которую означает возникновение растущих во времени колебаний скорости горения. Назовем эту границу — границей колебательной неустойчивости. При дальнейшем росте теплотерь может быть достигнута граница экспоненциальной неустойчивости

$$r_\chi = (\sqrt{k_\chi} - 1)^2. \quad (11)$$

Для постоянной температуры поверхности обе границы совпадают

$$k_\chi = 1. \quad (12)$$

В рамках линейного анализа невозможно предсказать, при переходе какой из этих двух границ наступает прекращение горения. Очевидно, выполнение условия (11) достаточно для погасания. Однако может оказаться, что для прекращения горения необходимо более слабое условие, например (10).

Перейдем к вычислению величин k_χ и r_χ и к нахождению связи между критическим диаметром и параметрами топлива. Ограничимся простой моделью горения, в которой массовые скорости в двух зонах определяются следующими соотношениями [2]:

$$m_1 \sim \frac{T_1 e^{-E_1/2RT_1}}{T_1 - T_0 + \Delta q_1/c}, \quad m_2 \sim e^{\beta T_2}. \quad (13)$$

Температурный коэффициент скорости горения в неадиабатическом режиме $\beta_\chi = d \ln u / dT_0$ можно найти из второго соотношения (13). Замечая, что

$$T_2 = T_2^a - a_2 \chi \theta, \quad \frac{d\chi}{dT_0} = -a_2 \chi \beta_\chi,$$

получим ($c \approx c'$)

$$\beta_{\chi} = \frac{\beta}{1 - a_2 \beta \chi_0}. \quad (14)$$

Из равенства скоростей горения в двух зонах (12) найдем связь между значениями температуры поверхности в адиабатическом и неадиабатическом режимах

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1^a - T_0} = 1 - sa\chi, \quad s = \frac{2R(T_1^a)^2}{E(T_1^a - T_0)}, \quad (15)$$

$$a = a_2 \beta \Theta - a_1.$$

Параметр $k_{\chi} = \beta_{\chi}(T_1 - T_0)$ найдем из (14) и (15)

$$k_{\chi} = \frac{k(1 - sa\chi)}{1 - a_2 \beta \Theta \chi} \approx \frac{k}{1 - a_2 \beta \Theta \chi}, \quad (16)$$

а логарифмическая производная первого соотношения (15) по начальной температуре приводит к $r_{\chi} = dT_1/dT_0$

$$r_{\chi} = \frac{r}{1 - a_2 \beta \Theta \chi}. \quad (17)$$

Подставляя (16) и (17) в (10) и (11), находим критическое значение χ_k на границе колебательной неустойчивости

$$1 - a_2 \beta \Theta \chi_k = \left(\sqrt{k} - \sqrt{\frac{r}{2}} \right)^2 \quad (18)$$

и на границе экспоненциальной неустойчивости

$$1 - a_2 \beta \Theta \chi_k = (\sqrt{k} - \sqrt{r})^2. \quad (19)$$

Для случая постоянной температуры поверхности

$$\chi_k = \frac{1 - k}{a_2 \beta \Theta}. \quad (20)$$

Из сравнения (3) с (18) и (19) легко убедиться, что неустойчивость стационарного режима наступает раньше, чем его срыв. В принятой модели горения при ведущей реакции в конденсированной фазе

$$r = s(k - 1). \quad (21)$$

Из (19) и (21) следует, что на границе экспоненциальной неустойчивости должно быть

$$(1 - s)\sqrt{k} = \sqrt{1 - a_2 \beta \Theta \chi_k} + \sqrt{s(s - a_2 \beta \Theta \chi_k)} \quad (22)$$

и, следовательно, выполняется неравенство

$$a_2 \beta \Theta \chi_k \leq s. \quad (23)$$

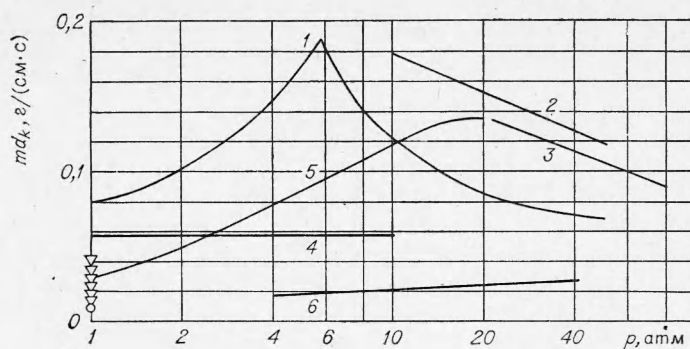
Соответственно на границе колебательной неустойчивости

$$a_2 \beta \Theta \chi_k \leq s/8. \quad (24)$$

Поскольку $s \ll 1$, из (23) и (24) следует, что горение ВВ, распространяющееся за счет реакции в конденсированной фазе, находится вблизи границы тепловой неустойчивости, если отсутствуют стабилизирующие факторы.

Экспериментальные данные

Значения критических диаметров горения газовых смесей используются при конструировании огнепреградительных устройств и определению их посвящено много работ (см. обзор в [8]). Установлено, что



Произведение адиабатической скорости на критический диаметр горения для вторичных ВВ при различных давлениях.
1 — тетрил; 2 — тэн; 3 — тротил; 4 — гексоген; 5 — нитроглицерин;
6 — этиленгликольдинитрат.

критерий Пекле на пределе затухания слабо зависит от природы газовой смеси, формы канала, давления и по расчету на холодный газ лежит в пределах 60—80. Ту же величину предсказывает теория [1]. При обычных значениях теплофизических констант это отвечает произведению $md_c = 0,01—0,02$ г/(см·с).

Число работ по измерению критического диаметра горения конденсированных веществ гораздо меньше [3, 9—11]. Все указанные работы относятся к системам, в которых горючее и окислитель находятся в тесном контакте друг с другом, т. е. к взрывчатым веществам (ВВ). Опыты проводили в основном с зарядами, заключенными в конические стеклянные трубки, погружавшиеся в воду, чтобы исключить влияние давления на интенсивность охлаждения наружной поверхности трубки и затруднить прогрев за счет распространения тепла по стенкам. Толщина стенок трубки ~ 1 мм, угол при вершине около 6° . При атмосферном давлении опыты проводили на воздухе, при повышенном — в бомбе постоянного давления в азоте. За критический диаметр горения принимали диаметр верхней части остатка заряда после затухания. Средняя погрешность измерений в этих опытах обычно около 10%.

Адиабатические скорости горения для рассмотренных ниже веществ определены в работах [12, 13]. Для порошкообразных веществ используются данные при высокой плотности заряда в отсутствии турбулизации горения за счет проникновения горячих газов вглубь порошка. Для жидких — по той же причине рассматривается только участок нормального горения до перехода на режим Ландау-Андреева. Средняя погрешность измерений — в пределах 3—5%.

Результаты опытов для нескольких вторичных ВВ представлены на рисунке в координатах p , md_k . Данные для нитроглицерина (V) при различных T_0 приведены на вертикали, отвечающей атмосферному давлению, в виде точек, которые соответствуют температуре $-20, 0, 20, 40, 60$ и 80°C (сверху вниз). Отдельной точкой (o) приведен результат для метилнитрата при атмосферном давлении. Остальные данные изображены кривыми, полученными из усредненных зависимостей $m(p)$ и $d_k(p)$. Результаты для легколетучих жидкостей — метилнитрата (температура кипения при атмосферном давлении $T_{ки} = 65^\circ\text{C}$) и этиленгликольдинитрата ($T_{ки} = 96^\circ\text{C}$) — близки по величине md_k к газовым смесям ($md_k = 0,01—0,03$ г/(см·с)) как при атмосферном, так и при повышенном давлении. В [14] показано, что при уменьшении диаметра трубки скорость горения метилнитрата падает: $u^2/u_c = 1,5$.

Труднолетучие ВВ — тетрил, тротил, тэн, гексоген ($T_{ки} \geq 270^\circ\text{C}$) — характеризуются аномально высокими значениями md_k : от 0,06 до

0,2 г/(см·с). К тому же в отличие от газов md_k для них меняется при изменении давления. В [14] установлено, что скорость горения тетрила и гексогена практически не зависит от диаметра заряда.

Нитроглицерин ($T_{к1}=200^\circ\text{C}$) занимает промежуточное положение. При атмосферном давлении (и повышенной температуре) md_k составляет 0,02 г/(см·с), при повышении давления растет, достигая 0,14 г/(см·с). При атмосферном давлении $u^2/u_k \sim 1,2$.

Таким образом, для пяти ВВ из семи получены критические диаметры горения, которые на порядок величины больше, чем (при той же массовой скорости) у газовых смесей. Существенно, что все это обычные, широко применяемые ВВ с относительно высокой температурой кипения и достаточной химической стойкостью, т. е. значительной энергией активации распада.

Пониженная способность к горению вторичных ВВ отмечалась неоднократно. Указывалось [3, 13], что многие из них (тэн, нитроглицерин, ряд ароматических нитросоединений, аммониты, нитрат и перхлорат аммония и др.) не способны к устойчивому горению при атмосферном, а некоторые и при высоком (подчас до 10^2 — 10^3 ат) давлении.

Естественно полагать, что способность к горению метательных ВВ — порохов — в среднем гораздо выше, чем вторичных ВВ. Конкретных данных, однако, немного. В книге [13] приведены результаты Г. Н. Беспалова для нескольких баллистических порохов при 1 и 20 ат. Значение md_k для них меняется от 0,01 до 0,06 г/(см·с) (при 20 ат за d_k в [13] принят наименьший линейный размер сечения потухшей поверхности клиновидного заряда, который, вероятно, немного меньше критического диаметра горения).

Для ароматических нитросоединений и жидких нитритов [11] при повышенном давлении отмечалась периодическая неравномерность свечения, свидетельствующая о том, что горение их протекает в неустойчивом, пульсирующем режиме.

Необходимые для расчета k значения β имеются только для нескольких ВВ [15, 16]. Надежность их в среднем в пределах 10%, но возможны и существенные отклонения. Так, для тетрила при атмосферном давлении в [16] получено $\beta=4,3 \cdot 10^{-3}$ 1/град, а из [17] следует $\beta=6,2 \cdot 10^{-3}$ 1/град (заметим, правда, что [17] первая работа по изучению влияния температуры на скорость горения ВВ). Особенно трудно надежно определить β при высоком давлении.

При повышении давления температура поверхности повышается, β понижается, а k в пределах ошибки опыта остается почти постоянным. В таблице приведены средние значения β , $\bar{T}_1^a$ и $\bar{k}$ в соответствующем интервале давления. Температура поверхности найдена по Клаузиусу — Клайперону из экспериментальных значений температуры кипения и теплоты испарения при атмосферном и пониженном давлении [18]. Для тетрила приближенное соответствие между такими расчетами

ВВ	Давление, ат	$\beta \cdot 10^3$, град ⁻¹	$\bar{T}_1^a$, °K	$\bar{k}$	E_1 , ккал/моль	s	$\bar{md}_k$, г/(см·с)	md_c /s, г/(см·с)	$\frac{md_k}{md_c}$ /s
Тетрил	1—20	3,9	628	1,3	38,4	0,12	0,11	0,046	2,4
Тэн	20—50	4,5	637	1,55	39,0	0,12	0,13	0,054	2,4
Тротил	20—50	2,3	818	1,2	53,5	0,095	0,12	0,042	2,9
Гексоген	1—10	2,4	651	1,15*	47,5	0,10	0,06	0,034	1,8
Нитроглицерин	1	4,8	473	0,866	39,0	—	0,03	—	—
	10—20	(4,7—5,0)	574	—	39,0	0,12	0,13	0,047	2,8
Метилнитрат	1	7,1	338	0,32	—	—	0,007	—	—

* С учетом теплоты плавления ($Q_{пл}/c=122^\circ\text{C}$).

и действительностью подтверждено прямыми измерениями [19]. Экспериментальных данных по определению r для вторичных ВВ в литературе нет.

Сравнение теории с опытом

Основной экспериментальный результат, полученный при определении критического диаметра горения конденсированных веществ, заключается в том, что для труднолетучих ВВ, у которых $k > 1$, величина md_k гораздо больше (χ_k соответственно меньше), чем для газовых смесей и легколетучих ВВ. Можно полагать, что труднолетучие ВВ при умеренно повышенном давлении горят со значительным тепловыделением в конденсированной фазе. В случае тетрила это обнаружено экспериментально [19]. Для ряда других веществ имеются косвенные данные. Для таких ВВ из соотношений (23) и (24) следует, что на границе экспоненциальной неустойчивости

$$md_k \geq md_c/s,$$

а на границе колебательной неустойчивости

$$md_k \geq 8md_c/s.$$

В таблице сравниваются значения $\overline{md}_k$, определенные экспериментально, с величинами md_c/s , полученными расчетом ($md_c = a_2 \beta \theta \lambda / c$). При расчете принято $\lambda/c = 5 \cdot 10^{-4}$ г/(см·с), $\lambda'c/\lambda c' = 1/3$, $\theta = 10^{30}$ К. Для всех рассматриваемых веществ соблюдается соотношение

$$8md_c/s > \overline{md}_k > md_c/s.$$

Из полученных теоретическим путем неравенств (23) и (24) экспериментальным данным удовлетворяет только первое.

Можно заключить, что затухание изученных веществ происходит вблизи границы экспоненциальной неустойчивости. Колебательная неустойчивость в этих опытах не проявляется. В случае веществ, у которых реакция в конденсированной фазе слабо влияет на скорость горения, ограничение (23) отпадает. При $k < 1$, согласно (20), можно принять

$$md_k = md_c/(k-1).$$

Для нитрогликоля при атмосферном давлении и комнатной температуре по расчету $md_k/(k-1) = 0,07$ г/(см·с). Опыт (см. таблицу) дает 0,03; для метилнитрата по расчету — 0,02 г/(см·с), по опытным данным — 0,007. Согласие теории с опытом и в этом случае неплохое.

При повышении давления температура кипения нитрогликоля растет, и становится возможным участие в распространении горения реакции в конденсированной фазе. При 10—20 ат по расчету для нитрогликоля $md_c/s = 0,047$ г/(см·с). Опыт дает $\overline{md}_k = 0,13$. Вновь $8md_c/s > \overline{md}_k > md_c/s$.

По формуле (22) найдем k нитрогликоля. В интервале 10—20 ат ($T_1^a = 547^\circ\text{К}$, $s = 0,12$, $a_2 \beta \theta \chi_k = 0,044$) $k = 1,5$, $\beta = 5,35 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$.

Полученные экспериментально при атмосферном давлении значения β лежат в пределах $4,7—5,0 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ [3, 17, 20].

Малая способность к горению труднолетучих вторичных ВВ при умеренном давлении, получившая объяснение в данной работе, несом-

ненно имеет и важное практическое значение: одно из основных требований к вторичным ВВ — как можно меньшая горючесть в обычных условиях производства, хранения и применения.

Естественное объяснение находит и ряд других факторов. Из опыта [14] известно, что для веществ, у которых $\chi_k \ll \chi_c \dot{d}_k \gg \dot{d}_c$, не наблюдается падения скорости при уменьшении диаметра образца. В рассматриваемой модели отношение адиабатической скорости горения к критической

$$u^a/u_k = e^{\alpha_2 \beta \theta \chi_k} \sim 1.$$

Поскольку горение многих ВВ идет вблизи предела устойчивости, малые изменения s и k существенно влияют на величину χ_k . Изменение величины md_k с давлением (см. рисунок) может быть связано с этим обстоятельством. Известно также, что для существенного изменения критического диаметра достаточно порой очень слабого воздействия (известны опыты [11], в которых введение небольшого количества сажи или SiO_2 уменьшало критический диаметр в несколько раз).

Поступила в редакцию
8/IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 11, 159.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
3. Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1962, 5, 1, 51.
4. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1971, 5, 52.
5. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. Горение и взрыв. М., «Наука», 1973, стр. 104.
6. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
7. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4, 157.
8. И. И. Стрижевский, В. Ф. Заказнов. Промышленные огнепреградители. М., «Химия», 1966.
9. К. К. Андреев, Г. Н. Беспалов. В сб. «Теория ВВ». М., Оборонгиз, 1963, стр. 430.
10. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. В сб. «Теория ВВ». М., «Высшая школа», 1967, стр. 300; В. Э. Анников. Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
11. Б. Н. Кондриков. Докт. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972.
12. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 1622.
13. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
14. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1968, 4, 3, 350.
15. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. В сб. «Теория ВВ». М., «Высшая школа», 1967, стр. 263.
16. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня. ПМТФ, 1963, 6, 114.
17. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1935, 1, 4, 220.
18. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1948, 22, 1, 91.
19. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2, 10.
20. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1940, 14, 1009.