

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ПРЕКРАЩЕНИЯ ГОРЕНИЯ ПОРОХА

С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев

(Москва)

В работе [1] экспериментально исследовались условия погасания пороха. Было установлено, что при достаточном приближении волны горения к контакту металл — порох горение прекращается. Толщина несгоревшего остатка пороха зависит от давления, при котором проводится опыт. Сопоставление экспериментальных значений этой величины со значениями, рассчитанными по теории Я. Б. Зельдовича [3,4], проведено в работах [1,2]. Более подробный анализ результатов экспериментов и теоретических представлений об условиях погасания пороха позволяет выявить ряд новых фактов и убедиться в том, что известные теоретические представления недостаточны для последовательного описания упомянутых экспериментов.

Согласно теории Я. Б. Зельдовича [3,4] погасание пороха происходит, когда градиент температуры на горячей поверхности превышает некоторое критическое значение

$$\Phi^* = \frac{u^0(p, T_0 \min)}{\kappa [T_s(p) - T_0 \min]}$$

Здесь $u^0(p, T_0 \min)$ — минимальная стационарная скорость горения, p — давление, $T_0 \min$ — минимальная начальная температура пороха, при которой возможно стационарное горение, κ — коэффициент теплопроводности, $T_s(p)$ — температура горячей поверхности. Условие погасания в этой теории может быть также записано в одной из следующих эквивалентных форм:

$$a) u = u_{\min}^0 = u^0(p, T_0 \min)$$

$$b) T_0 = T_0 \min = T_s - \frac{1}{\beta}$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial T_0} \right)_p$$

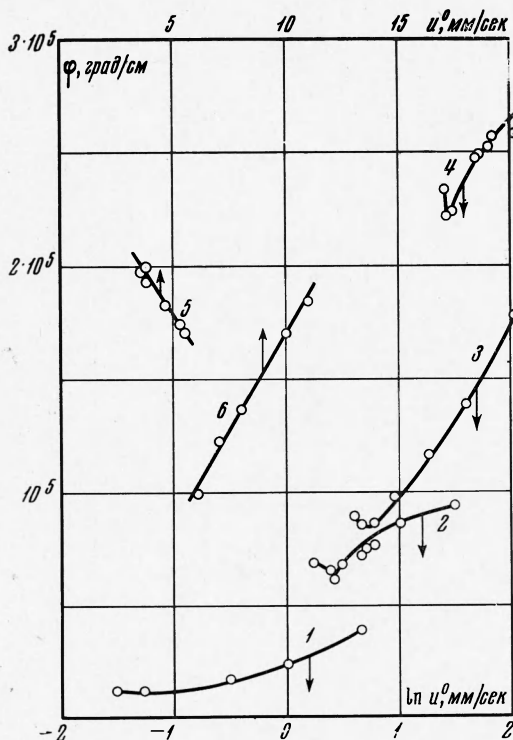
$$c) \varepsilon = \beta (T_s - T_0) = 1$$

Предполагается, что температура горячей поверхности не зависит от начальной температуры и тем самым от градиента температуры. Следует отметить, что в рассматриваемой модели скорость горения перед погасанием может только уменьшаться, причем нижний предел скорости горения отличен от нуля и равен u_{\min}^0 .

Сформулированные условия погасания не применимы к пороку Н, использованному в опытах в работе [1]. Это связано со следующими фактами: 1) в работах [5-7] установлено, что порох Н стационарно устойчиво горит при значениях параметра ε , значительно превышающих единицу; 2) порох Н имеет так называемую «аномальную» зависимость стационарной скорости горения от начальной температуры, β — переменная величина; 3) зависимость нестационарной скорости горения порока Н от градиента температуры φ на горячей поверхности u (φ) резко отличается от зависимости

$$u(p, \varphi) = ar^v \exp[\beta, (T_s - \kappa\varphi/u)]$$

справедливой при $\beta = \text{const}$ и использованной в теории [3,4]. На фиг. 1 представлены зависимости $\varphi(u)$ для порока Н при давлениях $p = 1, 10, 20, 50 \text{ ат}$ (кривые 1, 2, 3, 4), построенные по данным работ [5-7]. Не останавливаясь на предположениях, используемых при построении зависимости $\varphi(u)$ по эмпирической стационарной зависимости $u^0(T_0)$, рассмотрим некоторые характерные особенности функции $\varphi(u)$ для веществ,

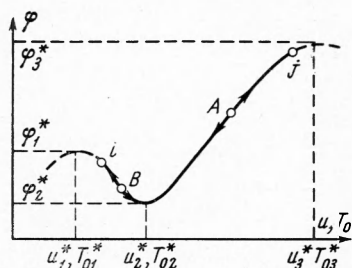


Фиг. 1

имеющих аномальную температурную зависимость стационарной скорости горения. Запишем полезные для дальнейшего соотношения

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T_0} = \frac{u^0}{\kappa} (\varepsilon + r - 1) \quad r = \frac{\partial T_s}{\partial T_0}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{\partial \varphi}{\partial T_0} \left(\frac{\partial u^0}{\partial T_0} \right)^{-1}$$

Видно, что знак производной $\partial \varphi / \partial u$ совпадает со знаком величины $\varepsilon + r - 1$. Можно считать твердо установленным существование минимума на кривой $\varphi(u)$ для пороха Н. Наличие минимума нетрудно усмотреть хотя бы из того, что у конденсированных систем с резко возрастающим температурным коэффициентом скорости горения параметр ε претерпевает резкое изменение от значений, существенно меньших единицы, до значений, существенно больших единицы. Поскольку величина r согласно данным [7, 8] невелика ($r = 0.0-0.5$), имеется значение начальной температуры T_{02}^* , при котором $\partial \varphi / \partial u = 0$. Значение градиента температуры и скорости горения в этой точке будем обозначать через φ_2^* , u_2^* ; в работе [9] предполагается, что в области значений $u < u_2^*$ зависимость $\varphi(u)$ обрывается в «крайней» точке $\varphi = \varphi_i$, при достижении которой наступает погасание. Качественные особенности кривой $\varphi(u)$ показаны на фиг. 2.



Фиг. 2

Однако этот критерий погасания также не позволяет истолковать результаты опытов по гашению пороха вблизи его контакта с металлом. Опыты проводились при комнатной начальной температуре, тогда как $T_{02}^* < 20^\circ \text{C}$ для давлений $p \geq 1 \text{ ат}$. Поэтому при приближении волны горения к контакту пороха — металл, когда градиент температуры на горячей поверхности может только возрастать, изображающая точка на кривой $\varphi(u)$ может двигаться только вправо, в сторону увеличения скорости горения, удаляясь при этом от левой крайней точки (u_i, φ_i). Интересно отметить, что известные экспериментальные данные не исключают возможности существования максимума на кривой $\varphi(u)$ при $u < u_2^*$. Так как согласно [8] $r = 0$, то при $T_0 = -183^\circ \text{C}$ и $\beta = (1.9-2.2)10^{-3} \text{ град}^{-1}$ $\varepsilon = 1.0-1.1$ и вблизи этого значения начальной температуры производная $d\varphi/du$ обращается в нуль.

Можно предположить, что в опытах по горению пороха вблизи контакта с металлом при $T_0 < T_{02}^*$ погасание может иметь место как при $\varphi = \varphi_i$ (по [9]), так и при $\varphi = \varphi_1^*$, т. е. при «левом» максимальном значении градиента. По-видимому, простым экспериментальным методом исследования зависимости $\varphi(u)$ в области $u < u_2^*$ может служить исследование перехода волны горения через плоскую границу раздела двух порохов. Подбирая соответствующие пары веществ, давление и начальную температуру можно получать значения градиента температуры, близкие к φ_i и к φ_1^* . Условия погасания (величину T_0^*) в области $T_0 > T_{02}^*$ можно получить также, воспользовавшись определением границы устойчивости режима горения по Б. В. Новожилову [10], в виде

$$r(T_0^*) = \frac{[\varepsilon(T_0^*) - 1]^2}{\varepsilon(T_0^*) + 1}$$

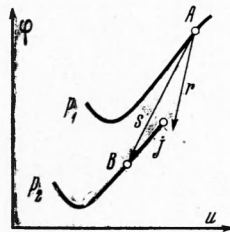
Сопоставление значений T_0^* и $\varphi(T_0^*)$, полученных из этого уравнения, со значениями этих величин для кривой $\varphi(u)$ в области $T_0 > T_{02}^*$ для пороха Н при $p = 1$ и $p = 20 \text{ ат}$ [7] показывает, что на этой основе непротиворечивое объяснение экспериментов по погасанию невозможно. Это связано как с неточностью экспериментального определения величины $T_s(T_0)$, так и с некоторыми ограничениями теории. При повышенных значениях начальной температуры и скорости горения ($T_0 > T_{02}^*$) представление о безынерционной зоне химической реакции в конденсированной фазе, лежащее в основе теории [10], теряет силу из-за роста температуры горячей поверхности T_s и соответствующего увеличения ширины зоны.

Последовательное истолкование результатов опытов, описанных в работе [1], по-видимому, можно провести, если предположить, что либо зависимость $\varphi(u)$ имеет «правую крайнюю» точку (T_{0j}, u_j), либо зависимость $\varphi(u)$ имеет «правый» максимум (T_{03}^*, u_3^*) $T_{03}^* > T_{02}^*$; $(\partial \varphi / \partial u)_{u=u_3^*} = 0$. При приближении волны горения к контакту металл — порох изображающая точка из исходного положения (точка А на фиг. 2) движется вправо. Только при таком движении удовлетворяется требование возрастания градиента температуры на горячей поверхности. При достижении любой из точек (T_{0j}, u_j) или (T_{03}^*, u_3^*) горение прекращается, так как дальнейшее движение изображающей точки вдоль кривой $\varphi(u)$ с возрастанием градиента становится невозможным. Указать априори взаимное расположение точки максимума и правой крайней точки не представляется возможным.

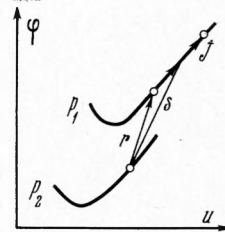
Физическая природа правой крайней точки может быть связана с неустойчивостью достаточно толстого слоя сильно прогретого взрывчатого вещества, каким является зона химической реакции в конденсированной фазе волны горения при высоких начальных температурах. Интересно отметить, что подобного рода неустойчивость, обусловленная различием скорости распространения фронта экзотермической химической реакции в конденсированной среде и скорости газификации вещества, связывалась в работе Я. Б. Зельдовича [3] с переходом горения в детонацию. Можно предполагать, что при определенных условиях в зоне химической реакции конденсированной фазы достигаются критические условия, происходит своеобразный тепловой взрыв слоя вещества, непосредственно примыкающего к горячей поверхности, и волна горения разрушается механически.

Предположение о существовании правой крайней точки на кривой $\varphi(u)$ влечет за собой физическое следствие о нестационарном горении и погасании пороха при переменном давлении. На фиг. 3 изображены зависимости $\varphi(u)$ для системы с аномальной зависимостью $u^0(T_0)$ при двух различных давлениях ($p_1 > p_2$); исходное положение изображающей точки обозначено точкой A , конечное положение при стационарном, медленном понижении давления — точкой B ; на фигуре s -линия — траектория изображающей точки при медленном снижении давления. В работе [9] показано, что при резком малом по амплитуде сбросе давления изображающая точка движется по линии $T_s = \text{const}$ (r -линия). Видно, что при наличии правой крайней точки j возможно положение, при котором r -линия проходит мимо этой точки. При резком сбросе давления становится возможным погасание, связанное с существованием правой крайней точки на кривой $\varphi(u)$.

Предположение о наличии правой крайней точки приводит также к возможности необычного физического эффекта — погасания при резком подъеме давления. На фиг. 4 стрелками показана траектория движения изображающей точки при резком подъеме давления ($p_1 > p_2$). Существенно, что в процессе нестационарного изменения скорости горения мгновенная скорость горения при $r \neq 0$ может превышать равновесное стационарное значение u_{B^0} , соответствующее давлению p_1 . Если это превышение достаточно велико, то скорость горения может достигнуть значения u_j и горение прекратится.



Фиг. 3



Фиг. 4

Еще одна интересная особенность зависимости $\varphi(u)$, по-видимому, должна найти объяснение при рассмотрении протяженной инерционной зоны химической реакции в k -фазе. В точке (u_2^*, φ_2^*) производная $\partial u / \partial \varphi = \infty$ и поэтому в окрестности этой точки анализ устойчивости, проведенный в работе [10], неприменим. Можно предположить, что стабилизирующим фактором в этом случае является инерционность зоны химической реакции в k -фазе.

Рассмотрим далее возможности теории нестационарной скорости горения порохов, основанной на дробно-линейной аппроксимации зависимости скорости горения от начальной температуры $u^0(T_0) = ap^\nu (1 + \alpha T_0) / (1 - \gamma T_0)$. Для пороха Н при $p = 1 \text{ ат}$ в работе [11] принято: $\alpha = 4 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, $\gamma = 14 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, $r = 0$, $T_s = 600^\circ\text{К}$. Для величины $\partial \varphi / \partial u$ имеем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{ap^\nu}{\kappa} \frac{1 + \alpha T_0}{1 - \gamma T_0} \left[\frac{(\alpha + \gamma)(T_s - T_0)}{(1 + \alpha T_0)(1 - \gamma T_0)} - 1 \right]$$

Таким образом, знак производной $\partial \varphi / \partial u$ совпадает со знаком квадратного трехчлена $\alpha \gamma T_0^2 - 2\alpha T_0 + [(\alpha + \gamma)T_0 - 1]$, корни которого $(T_0)_1 = 1300^\circ\text{К}$; $(T_0)_2 = 107^\circ\text{К}$. Поэтому в области значений начальных температур $0 < T_0 < T_s$ имеют место следующие соотношения:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T_0} > 0 \quad (0 < T_0 < (T_0)_2), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial T_0} = 0 \quad (T_0 = (T_0)_2), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial T_0} < 0 \quad (T_0 > (T_0)_2)$$

и, следовательно, общий характер зависимости $\varphi(u)$ при дробно-линейной аппроксимации $u^0(T_0)$ аналогичен случаю, рассмотренному Я. Б. Зельдовичем.

Представляет интерес рассмотреть некоторые случаи погасания пороха, обусловленные существованием минимального критического градиента температуры $\varphi_2^*(u_2^*)$ у экспериментальной кривой $\varphi(u)$. Например, при распространении волн горения навстречу одна другой, при достаточном сближении горящих поверхностей температура в области между ними увеличивается и градиент температуры на горящих поверхностях в некоторый момент времени станет ниже φ_2^* и горение должно прекратиться. Теоретическое решение задачи о горении тонких пластин пороха проведено в работе [11]. Однако для получения нестационарного закона горения в этой работе использовалась дробно-линейная аппроксимация и поэтому погасание при «встречном» горении не могло быть обнаружено. Погасания при $\varphi = \varphi_2^*$ можно ожидать, если волна горения распространяется по неравномерно нагретому пороховому образцу в сторону повышения температуры. Другими словами, температурная волна прогрева, движущаяся навстречу волне горения, может погасить порох.

Простой экспериментальной модификацией встречного горения является горение пороха вблизи его контакта с теплоизолирующей (адиабатической) подложкой. В частности, можно считать теплоизолированным торец образца пороха, контактирующий с газом. В обычных условиях никакого недогоревшего остатка при этом не наблюдается. Возможное объяснение этого факта таково: послойную газификацию вещества в волне горения можно условно называть режимной, если соотношение между градиентом температуры на поверхности φ и скоростью газификации u удовлетворяет зависимости $\varphi(u)$, получаемой пересчетом из $u^0(T_0)$. Очевидно, что кроме режимной газификации возможна также газификация внережимная, не связанная с горением. Если, например, на поверхность пороха подается внешний поток тепла (линейный пиролиз), такой, что, $\varphi > \varphi_2^*$, то послойная газификация будет внережимной. Возможна также объемная внережимная газификация — термическое разложение в объеме при достаточно высокой температуре вещества. Такое термическое разложение может служить причиной того, что при встречном горении после достижения минимального градиента φ_2^* недогоревший остаток оказывается разогретым до столь высокой температуры, что объемное термическое разложение фактически газифицирует его до конца.

Состояние, когда порох находится в условиях с $\varphi < \varphi_2^*$, реализуется, по-видимому, при обычном стационарном горении. Диспергированные частицы k -фазы в зоне горения имеют малые размеры порядка $(0.1-0.01) \mu / u^0 = 10^{-4}-10^{-5}$ см и температуру, близкую к T_s . Время прогрева таких частиц мало $\tau \sim r^2 / \kappa = (10^{-5}-10^{-6})$ сек, поэтому во время нахождения диспергированной частицы в темной зоне, вблизи горячей поверхности, градиент температуры на поверхности частицы мал и послойная режимная газификация частицы невозможна.

Характер изменения нестационарной скорости горения перед погасанием определяется не только условиями погасания, но и начальным положением изображающей точки. Из фиг. 2 видно, что при погасании на теплоизолирующей подложке в зависимости от выбора исходного стационарного режима горения, определяемого начальной температурой образца, перед погасанием возможно как увеличение, так и уменьшение скорости горения до $u(\varphi_2^*)$. Если исходный режим изображается точкой A , т. е. $T_0 > T_{02}^*$, то при снижении градиента температуры на горячей поверхности скорость горения также должна падать. Если при том же давлении начальная температура взята меньшей, чем T_{02}^* (точка B), то снижение градиента перед погасанием должно сопровождаться увеличением скорости горения. В опытах по погасанию пороха на изотермической (металлической) подложке скорость горения перед погасанием должна возрастать, если изображающая точка в исходном положении находится в области, где $\partial\varphi / \partial T_0 > 0$ (точка A). Если опыты идут при начальных температурах, близких к комнатной, то ожидаемое увеличение скорости горения должно быть не меньше, чем $u^0(160^\circ \text{C}) - u^0(20^\circ \text{C}) \sim 3$ мм/сек, т. е. в 6 раз. При положении исходного стационарного режима в области $T_0 < T_{02}^*$ (точка B) увеличение градиента должно сопровождаться падением скорости горения. Для экспериментальной проверки сформулированных закономерностей необходим прецизионный с высоким разрешением по времени метод измерения скорости горения.

Различные по механизму стационарного горения конденсированные системы различаются также и закономерностями нестационарного горения. На фиг. 1 изображены зависимости $\varphi(u)$ для тетрила и перхлората аммония. Для тетрила температура горячей поверхности равна температуре кипения, параметр $\varepsilon < 1$, несмотря на то, что тепловыделение в конденсированной фазе зоны горения согласно [12] велико.

Для перхлората аммония зависимость $T_s(T_0)$ неизвестна. Изображенный на фиг. 1 закон нестационарного горения $\varphi(u)$ построен в предположении $T_s = 450^\circ \text{C}$, $r = 0$. При этом $\varepsilon > 1$, $\partial\varphi / \partial u > 0$. Следует отметить, что для перхлората аммония не вызывает сомнений существование левой крайней точки на кривой $\varphi(u)$. В качестве примера, иллюстрирующего согласие теоретической зависимости $\varphi(u)$ с экспериментальной, можно привести данные работы [9] по нитрогликолю, для которого $T_s = T_{\text{кип}}$, $r = 0$, $\varepsilon < 1$.

Таким образом, рассмотрение существующих представлений о горении конденсированных систем показывает, что критерий погасания для конденсированных систем с аномальной температурной зависимостью стационарной скорости горения может быть представлен в трех видах: 1) $\varphi = \varphi_i$ (или φ_1^*), 2) $\varphi = \varphi_2^* = \varphi_{\min}$, 3) $\varphi = \varphi_j$ (или φ_2^*). Выбор конкретной формы условия погасания определяется условиями эксперимента. Результаты опытов по погасанию пороха Н вблизи контакта с металлом можно объяснить, предположив, например, существование правой крайней точки на кривой $\varphi(u)$. Для конденсированных систем с аномальной зависимостью $\varphi(u)$ в различных условиях эксперимента возможно как увеличение, так и уменьшение скорости горения перед погасанием. Существование правой крайней точки на кривой $\varphi(u)$ влечет за собой возможность погасания при резком подъеме и уменьшении давления. Физическим следствием существования минимального градиента температуры является погасание при встречном распространении волны горения и температурной волны, а также двух волн горения.

Поступила 3 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков С. С., Похил П. Ф., Рязанцев Ю. С., Суханов Л. А. Исследование условий погасания пороха методом «замораживания» зоны горения. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 6.
- Новиков С. С., Рязанцев Ю. С. К теории теплового взаимодействия зоны горения с контактом порох — металл. ПМТФ, 1968, № 4.
- Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ. ЖЭТФ, 1942, т. 12, № 11, 12, стр. 498.
- Зельдович Я. Б. О скорости горения пороха при переменном давлении. ПМТФ, 1964, № 3.
- Коротков А. И., Лейпунский О. И. Зависимость температурного коэффициента скорости горения пороха при атмосферном давлении от температуры пороха. В сб.: «Физика взрыва», Изд. АН СССР, 1953, № 2.
- Похил П. Ф., Нефедова О. И., Марголин А. Д. Об аномальной зависимости скорости горения пороха от начальной температуры. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4.
- Зенин А. А., Лейпунский О. И., Марголин А. Д., Нефедова О. И., Похил П. Ф. Поле температур у поверхности горящего пороха и устойчивости горения. Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 3.
- Александров В. В., Конев Э. В., Михеев В. В., Хлевной С. С. К вопросу о температуре поверхности горящего нитроглицеринового пороха. Физика горения и взрыва, 1966, № 1, стр. 68.
- Новожилов Б. В. Нестационарное горение порохов, имеющих переменную температуру поверхности. ПМТФ, 1967, № 1, стр. 54.
- Новожилов Б. В. Критерий устойчивости стационарного режима горения пороха. ПМТФ, 1965, № 4.
- Гостинцев Ю. А., Марголин А. Д. О нестационарном горении тонких пластин пороха. ПМТФ, 1964, № 5.
- Марголин А. Д., Фогельзанг А. Е. О горении тетрила. Физика горения и взрыва, 1966, № 2, стр. 10.
- Максимов Э. И., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. О закономерностях в механизме горения перхлората аммония. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, № 3, стр. 422.

О СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Э. А. Чернова (Москва)

Исследуется существование, а также число возможных стационарных режимов работы проточных реакторов конечной длины с неподвижным мелкозернистым слоем катализатора. Предполагается, что эффективная скорость химической реакции выражается однозначной функцией весьма общего вида от температуры и концентрации определяющей компоненты в потоке. В п.1 показывается, что в адиабатическом реакторе решение прямой и обратной задач по нахождению стационарных режимов всегда существует, причем для обратной оно единственно. В п.2 устанавливаются некоторые достаточные условия единственности прямой задачи для случая равенства эффективных коэффициентов теплопроводности и диффузии. В п.3 рассматривается простейшая диффузионная модель реактора с теплоотводом. Делается попытка определить области изменения параметров (характеризующих температуру подаваемой смеси, скорость ее подачи, теплоотвод и длину реактора), в которых существуют различные стационарные режимы, в частности, низко- и высокотемпературный, а также оба этих режима.