

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., Гостехтеориздат, 1953.
2. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966.
3. К. Бемфорд и др. Теория радикальной полимеризации виниловых соединений. М., ИЛ, 1961.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967.
5. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.

УДК 536.46

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МАССОВЫХ СИЛ НА ГОРЕНИЕ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

В. И. Юхвид, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. С. Козлов

(Москва)

В работах [1—3] показано, что скорость горения нелетучих сильно-диспергирующих конденсированных веществ увеличивается в поле массовых сил. В [1] высказано предположение, что под действием массовой силы, направленной по нормали к поверхности, диспергированные частицы будут замедлять свое движение. В результате концентрация частиц во фронте горения увеличится, что приведет к увеличению скорости тепловыделения и, следовательно, к росту скорости горения. В данной работе делается попытка теоретического описания этого процесса.

Модель горения. Качественные представления о механизме действия массовых сил

При горении нелетучих конденсированных веществ с невысокой температурой плавления поверхностный слой таблетки расплавляется. В жидком слое протекает химическая реакция с образованием газообразных продуктов. При достижении предела растворимости газа жидкий слой вспенивается, расширяется и химическая реакция далее протекает в пене. При некоторой глубине превращения пена лопается и образуются капельки исходного вещества (аэрозоль). В дальнейшем реакция протекает в аэрозоле. Плотность меняется непрерывно от плотности конденсированного вещества до плотности газа при данном давлении. Если продукты разложения конденсированного вещества способны к дальнейшему превращению, то они сгорают в режиме самовоспламенения [4, 5]. Такая модель горения математически описана и подтверждена экспериментально на примере поливинилнитрата (ПВН) в работе [6].

Поле массовых сил накладывает на эту модель свои особенности. В общем случае массовая сила может воздействовать на движение пузырьков газообразных продуктов разложения в жидком слое, на пенную зону, аэрозоль и положение поверхности раздела между этими зонами. При увеличении перегрузки скорость подъема пузырьков в жидком слое возрастает [7] и при некоторой величине массовой силы может стать много больше линейной скорости горения вещества. В этом случае вспенивание жидкого слоя прекращается. Однако, принимая во внимание

большую вязкость расплава, инерционность пузырька, а также малую высоту расплава (и, следовательно, небольшой размер пузырьков), предполагалось, что движением пузырьков в жидком слое можно пренебречь в большой области ускорений.

В пенной зоне увеличение перегрузки может усилить стекание жидкости со стенок пены (т. е. уменьшить время жизни) и увеличить плотность пены за счет гидростатического давления. Но принимая во внимание очень малую высоту столба пены, малую плотность и ее механическую прочность, а также короткое время сгорания, было принято второе допущение: влияние массовой силы на пенную зону пренебрежимо мало.

Пенная зона движется (расширяется) как единое целое и, следовательно, скорости движения конденсированного вещества и газа в ней одинаковы. Для упрощения задачи предполагалось, что предел растворимости газообразных продуктов в жидком слое достигается на малых глубинах превращения конденсированного вещества.

В отличие от пенной зоны влияние массовой силы на аэрозоль может быть значительным. Под действием перегрузки капельки тормозятся, и скорость движения их становится меньше скорости газа. Следовательно, концентрация частиц, скорость тепловыделения и скорость горения будут увеличиваться. Для движущихся капель были сделаны следующие допущения: капли почти безынерционны в силу их малости, размер капель в аэрозоле уменьшается непрерывно по мере реагирования.

Разрушение пены связано с утоньшением стенок при ее расширении. Было принято, что процесс разрушения пены не зависит от массовой силы. Поэтому глубина превращения вещества на поверхности раздела, а также размер образовавшихся капель считались зависящими только от давления и начальной температуры, но не от величины массовой силы.

Согласно последнему допущению, скорость горения при увеличении перегрузки не может возрастать бесконечно и ограничена некоторым предельным значением. При некоторой величине перегрузки капли данного размера, образовавшиеся при разрушении пены, не могут уноситься потоком газа и вновь переходят в пену. Поэтому при дальнейшем возрастании перегрузки скорость горения не должна меняться.

Теоретическое описание

На рис. 1 дано пространственное расположение описанных выше зон. Начало координат помещалось на границе раздела пенной зоны и аэрозоля. Используя законы сохранения массы, тепла и реагирующего вещества, можно сформулировать уравнения, описывающие процесс стационарного горения:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} - u_m c \frac{dT}{dx} + Q \rho_k (1 - m) k_0 e^{-E/RT} = 0, \quad (1)$$

$$u_m \frac{d\eta}{dx} + \rho_k u_k (1 - m) k_0 e^{-E/RT}, \quad (2)$$

$$u_0 \rho_R = u_R \rho_R (1 - m) + u_T \rho_T m, \quad (3)$$

$$u_0 \rho_R \eta = u_T \rho_T m, \quad (4)$$

$$-\infty < x < x_1, \quad u_R = u_0, \quad \lambda = \lambda_R, \quad (5)$$

$$x_1 < x < 0, \quad u_R = u_T, \quad \lambda = \lambda_T,$$

$$0 < x < \infty, \quad u_R = u_T, \quad \lambda = \lambda_a. \quad (6)$$

Кроме того, вводится дополнительное уравнение для движения частицы в аэрозоле: с учетом третьего допущения

$$3\pi d \mu (u_T - u_R) = Ma. \quad (7)$$



Рис. 1. Пространственное положение зон горения.

Здесь T — температура, η — глубина превращения, u_m, u_0 — массовая и линейные скорости горения, E — энергия активации, k_0 — предэкспоненциальный множитель, Q — тепловой эффект, c — теплоемкость, $\lambda_k, \lambda_p, \lambda_a$ — соответственно теплопроводность конденсированной, пенной и

аэрозольной зон, ρ_k, ρ_r — плотность конденсированного вещества и газа, d — диаметр капли, M — масса капли, μ — динамическая вязкость, m — доля газа в единице объема, a — ускорение. При выводе уравнений предполагалось равенство температур конденсированного вещества и газа в каждом сечении, а также равенство теплоемкостей обеих фаз.

Левая часть уравнения (7) представляет силу Стокса, правая — массовую силу. Состояние газообразных продуктов описывалось уравнением Клапейрона

$$P = \frac{\rho}{z} RT,$$

где z — молекулярный вес газа.

Граничные условия задачи имеют вид:

$$x \rightarrow -\infty, \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \quad (8)$$

$$x = 0, \quad \eta = \eta_s, \quad d = d_s, \quad (9)$$

$$x \rightarrow \infty, \quad T = T_r = T_0 + \frac{Q}{c}, \quad \eta = 1, \quad (10)$$

где T_0 — начальная температура образца; η_s — глубина превращения на поверхности раздела; d_s — размер образовавшихся при разрушении пены капель; T_r — адиабатическая температура горения. Полагалось, что η_s и d_s — заданные величины. Это позволило решать задачу, не рассматривая механизм диспергирования.

Используя уравнения (1) и (2), граничные условия (8) и (10), можно получить уравнение

$$\frac{u_m^2 d \eta}{\lambda} \frac{d \eta}{dT} = \frac{\rho_k (1-m) k_0 e^{-E/RT}}{c(T-T_0) - Q\eta}, \quad (11)$$

для которого граничные условия: $\eta = 0, T = T_0; \eta = 1, T = T_r$. Используя разложение Франк-Каменецкого [8] и интегрируя (11), можно получить

$$\frac{u_m^2 Q}{\lambda \rho_k k_0} \left[\int_0^{\eta_s} \frac{1-\eta}{1-m} d\eta + \int_{\eta_s}^1 \frac{1-\eta}{1-m} d\eta \right] = \frac{RT_r^2}{E} e^{-E/RT_r}. \quad (12)$$

При выходе, как следует из работы [6], можно в зоне химической реакции положить $T \approx T_r$. Из (3) и (4), (6) и (7) было получено выражение для $(1-m)$ в пене и аэрозоле:

$$0 < \eta < \eta_s, \quad 1 - m = \frac{1 - \eta}{1 + \eta \left(\frac{\rho_k}{\rho_r} - 1 \right)}, \quad (13)$$

$$\eta_s < \eta < 1, \quad 1 - m \approx \frac{1 - \eta}{\frac{\rho_k}{\rho_r} \eta - \frac{\rho_k d^3}{18\mu} a}, \quad (14)$$

где $d = d_s \left(\frac{1-\eta}{1-\eta_s} \right)^{1/3}$, и учитывалось, что в аэрозоле $m \gg (1-m)$. Выражение (13) имеет тот же вид, что и в работе [6]. Интегрируя (12) с уче-

том (13) и (14), можно получить выражение для массовой скорости горения

$$u_m^2 = \frac{2T_r P z k e_0^{-E/RT_r}}{QE \left[1 - \frac{d_s^2 (1 - \eta_s) \rho_K}{15 \nu u_m} a \right]}, \quad (15)$$

где $\nu = \frac{\mu}{\rho_r}$, и полагалось, что $(\eta \rho_K / \rho_r) \gg (1 - \eta)$. Выражение (15) справедливо при $a \leq a_{кр}$. При $a = a_{кр}$ скорость горения достигает наибольшего значения и перестает зависеть от перегрузки.

Из уравнений (4) и (7) можно определить $a_{кр}$, параметры горения для этого случая $\eta_s = 1$, $m = 1$ (т. е. все вещество сгорает в пене), $u_K = 0$:

$$a_{кр} = \frac{18 \mu_m \mu}{d_s^2 \rho_r \rho_K}. \quad (16)$$

Относительное увеличение скорости горения

$$\left(\frac{u_m}{u_{m0}} \right)^2 = \frac{1}{1 - \frac{d_s^2 (1 - \eta_s) \rho_K}{15 \nu u_m} a}, \quad (17)$$

где u_{m0} — массовая скорость горения при $a = 0$; величины η_s и d_s — неизвестные. Но если использовать экспериментальные данные по влиянию массовых сил на скорость горения, то можно решить обратную задачу: найти значения η_s и d_s . Если развиваемые представления о механизме горения верны, то экспериментальная зависимость скорости горения от ускорения для веществ, горящих в соответствии с данной моделью, должна спрямляться в координатах $(u_{m0}/u_m)^2$, $(\rho_K a / 15 \nu u_m)$ для $a \leq a_{кр}$, согласно (17).

Сформулированные выше представления о механизме действия массовых сил и выражение для скорости горения можно распространить на модель с твердым реакционным слоем, описанную в работе [9]. При горении веществ с твердым реакционным слоем в узком поверхностном слое происходит разложение исходного вещества. Газообразные продукты разложения вытекают по порам, которые образовались в результате химической реакции или имелись в исходном образце; пористое тело оказывает сопротивление выходу газа. Если сила сопротивления превышает силу сцепления между отдельными участками твердого вещества, то происходит разрушение образца и унос твердых частиц газовым потоком (диспергирование) и реакция продолжается далее в аэрозоле.

Имеются, таким образом, две зоны превращения исходного вещества: конденсированная и аэрозоль. В этой модели массовая сила в общем случае может оказать влияние на аэрозоль и механизм диспергирования, но не оказывает влияния на твердую реакционную зону. Действие массовой силы здесь точно такое же, как в модели с жидким реакционным слоем. Таким образом, твердый реакционный слой является аналогом пенной зоны, а дисперсные зоны одинаковы в обеих моделях. Но для точного соответствия моделей необходимо, чтобы массовая сила (F_m) была много меньше силы сцепления частиц в момент диспергирования и не превышала силу, действующую на частицу сразу после отрыва ($F_m < 6 \Pi \mu u_r$). В противном случае η_s и d_s зависят от массовой силы и соответствие моделей нарушается. В процессе горения частицы непрерывно уменьшаются в диаметре, а газообразные продукты выводятся по порам. Указанные ограничения будут существенны только при больших перегрузках.

Проверка результатов на примере ПВН и пироксилина

Согласно результатам работ [6, 10], ПВН при умеренных давлениях, а пироксилин при давлении больше десяти атмосфер, горят в соответствии с принятой моделью. На рис. 2, 3 приведены экспериментальные результаты для ПВН и пироксилина, полученные в работе [3] в вышеуказанных координатах. Видно, что у ПВН до 500—600 *g* (*g* — ускорение свободного падения), а у пироксилина во всем изученном интер-

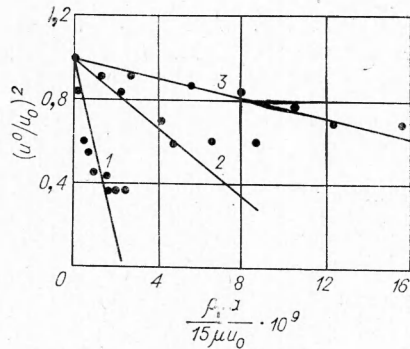


Рис. 2. Зависимость относительной скорости горения ПВН от перегрузки.

1 — $u^0 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ м/с, $P = 10^5$ Н/м², $\nu = 1,2 \cdot 10^4$ м²/с; 2 — $u^0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ м/с, $P = 10^6$ Н/м², $\nu = 1,2 \cdot 10^{-5}$ м²/с; 3 — $u^0 = 8 \cdot 10^{-3}$ м/с, $P = 4 \cdot 10^6$ Н/м², $\nu = 3 \cdot 10^{-6}$ м²/с (u^0 — линейная скорость горения при $a = 1$ *g*).

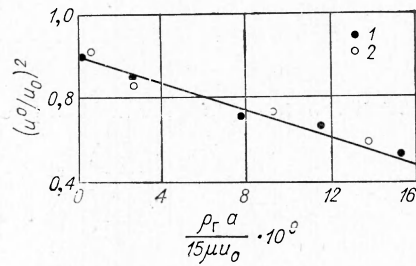


Рис. 3. Зависимость относительной скорости горения пироксилина от перегрузки.

1 — $P = 4 \cdot 10^6$ Н/м², $u^0 = 10^{-2}$ м/с; 2 — $P = 7 \cdot 10^6$ Н/м², $\nu = 1,7 \cdot 10^{-6}$ м²/с; $u^0 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ м/с.

вале ускорений экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые, что показывает правильность сделанных допущений. Тангенс угла наклона дает величину $d_s^2(1 - \eta_s)$, которая для ПВН уменьшается с давлением, а для пироксилина при изученных давлениях является постоянной.

Скорость горения ПВН достигает максимального значения при $a = 500\text{--}600$ *g*, а для пироксилина, видимо, за пределами изученной области ускорений. Следовательно, размер диспергированных частиц у ПВН крупнее, чем у пироксилина. Используя данные рис. 2, 3 и выражение (16), можно определить d_s и η_s для ПВН. Результаты вычислений приведены в таблице.

ПВН				Пироксилин			
P , Н/м ²	$d_s^2(1 - \eta_s)$, м ²	d_s , м	η_s	P , Н/м ²	$d_s^2(1 - \eta_s)$, м ²	d_s , м	η_s
10^5	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,4	$4 \cdot 10^6$	$0,34 \cdot 10^{-10}$	—	—
10^6	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,66	$7 \cdot 10^6$	$0,34 \cdot 10^{-10}$	—	—
$4 \cdot 10^6$	$0,24 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,76	—	—	—	—

Была предпринята попытка непосредственного измерения размера диспергированных частиц. Производилась закалка частиц ПВН при $P = 10^5$ Н/м² на металлической пластине; таблетка горела в токе азота, а холодная пластина под небольшим углом на короткое время подносилась к поверхности горения. Осевшие на поверхности пластины частицы

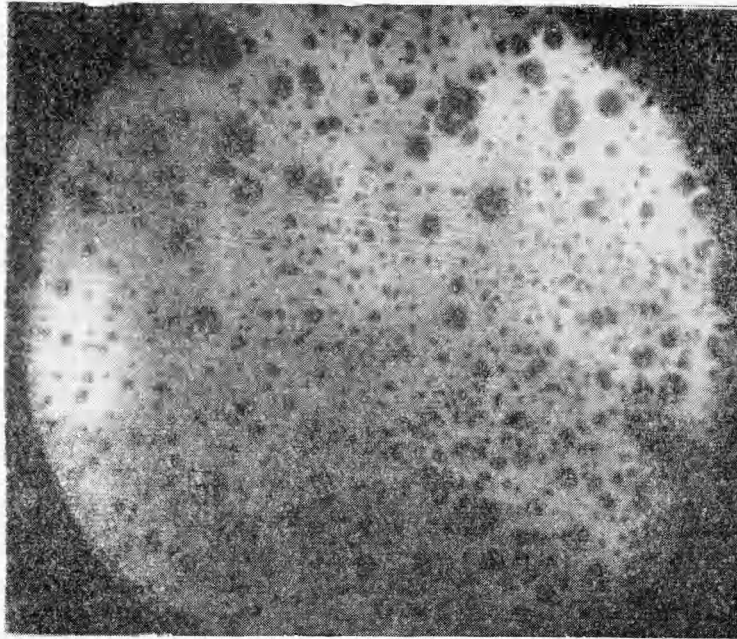


Рис. 4. Фотография диспергированных частиц.

быстро охлаждались, а затем изучались под микроскопом. Частицы представляли собой застывшие капельки желтоватого цвета в основном диаметром $10^{-5} \div 4 \cdot 10^{-5}$ м. На рис. 4 при стократном увеличении показана фотография диспергированных частиц. Определенный диаметр частиц ПВН удовлетворительно совпадает с расчетным, что также подтверждает правильность сформулированной модели.

Таким образом, описанная методика обработки экспериментальных данных позволяет оценить глубины диспергирования и размер диспергированных частиц.

Авторы благодарят Б. И. Хайкина за обсуждение работы и Л. А. Якушеву за помощь в проведении эксперимента.

*Поступила в редакцию
14/V 1973*

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 323.
2. Б. Б. Серков, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 4, 600.
3. Ю. М. Максимов, Э. И. Максимов. ФГВ, 1972, 8, 4, 517.
4. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1, 143.
5. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4, 27.
6. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 47.
7. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
8. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
9. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1967, 173, 6, 1382.
10. А. К. Филоненко. Канд. дисс., ФИХФ АН СССР, 1970.