

**ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ
ПРИ РАЗЛИЧНОМ СООТНОШЕНИИ КОМПОНЕНТОВ**

*Г. В. Лукашеня, Г. М. Малиненко,
Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев*

(Москва)

При увеличении начальной температуры T_0 скорость горения u смесей твердых горючих и окислителей (равно как и скорость горения газовых смесей, взрывчатых веществ и баллистических порохов) монотонно возрастает.

Зависимость $u(T_0)$ будем характеризовать температурным коэффициентом:

$$\beta = \frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dT_0} = \frac{d \ln u}{dT_0}, \text{ 1/град.}$$

Очевидно, что значение $\beta = 10^{-3}$ 1/град соответствует увеличению скорости горения на 0,1% при увеличении T_0 на 1° и т. д.

Если в некотором интервале $T_{02} - T_{01}$ экспериментальные точки в координатах $\ln u, T_0$ (или $\lg u, T_0$) с удовлетворительной точностью группируются вокруг некоторой прямой, то в этом интервале

$$\beta = \text{const} = \frac{\ln u_2/u_1}{T_{02} - T_{01}}.$$

Если интервал T_0 слишком широк, его можно разбить на несколько участков и найти значение β для каждого участка отдельно.

Была изучена зависимость $u(T_0)$ для модельных смесей перхлората аммония (ПХА) с полистиролом (ПС), полиметилметакрилатом (ПММА), полиформальдегидом (ПФА), а также битумом. Порошкообразные компоненты смешивались на кальке резиновой пробкой. Полученная смесь прессовалась в латунные стаканчики (с внутренним диаметром 8 мм) до плотности, близкой к максимальной. Для составов ПХА+ПС и ПХА+ПММА помимо смесей порошкообразных компонентов исследовались также желатинизированные смеси. При их приготовлении обычная порошкообразная смесь высыпалась в стакан, куда добавлялся растворитель (дихлорэтан). Смесь выдерживалась при помешивании в течение суток (при этом горючее распределялось в виде тонких пленок по поверхности ПХА), а затем сушилась до полного удале-

ния растворителя¹. Прессование зарядов производилось так же, как для обычных порошкообразных смесей.

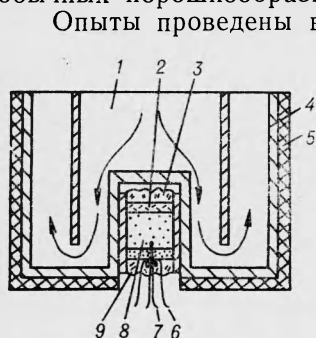


Рис. 1. Схема нагрева заряда.

1 — поток горячего воздуха; 2 — пикрат калия; 3 — теплоизоляция (вата); 4 — корпус нагревателя (нержавеющая сталь); 5 — теплоизоляция (асбест); 6 — спираль для поджога; 7 — термopара; 8 — исследуемый заряд; 9 — поджигающий состав.

Опыты проведены в бомбе постоянного давления в азоте. Заряд в латунной оболочке плотно вставлялся в гнездо нагревателя (рис. 1), через который продувался горячий воздух. К нижнему торцу заряда была приклеена термopара. Заряд поджигался с помощью накаленной спирали с нижнего торца, так что горение шло снизу вверх. Время горения τ измерялось с помощью пьезодатчика давления. Чтобы более четко отметить на осциллограмме конец горения, к верхнему торцу заряда прижималась небольшая навеска быстрогорящего состава (пикрата калия). Средняя скорость горения рассчитывалась как $u_{ср} = h/\tau$, где h — высота заряда. Время напрева $t_{нагр}$ заряда до заданной температуры было тем больше, чем выше T_0 и давление (при этом растут теплопотери в окружающий газ). При $T_0 \approx 150^\circ\text{C}$ и $p = 100 \text{ атм}$ $t_{нагр}$ составляло около 30—40 мин.

ЗАВИСИМОСТЬ β ОТ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ГОРЮЧИМ И ОКИСЛИТЕЛЕМ

Соотношение между горючим и окислителем удобно характеризовать коэффициентом:

$$\alpha = \frac{\xi_0 / \xi_r}{(\xi_0 / \xi_r)_{стех}} = \frac{\vartheta_0 / \vartheta_r}{(\vartheta_0 / \vartheta_r)_{стех}},$$

где ξ_0 , ξ_r — весовые, а ϑ_0 , ϑ_r — объемные доли окислителя и горючего в данной смеси; $(\xi_0 / \xi_r)_{стех}$, $(\xi_r / \xi_0)_{стех}$, $(\vartheta_0 / \vartheta_r)_{стех}$, $(\vartheta_r / \vartheta_0)_{стех}$ — те же величины в стехиометрической смеси².

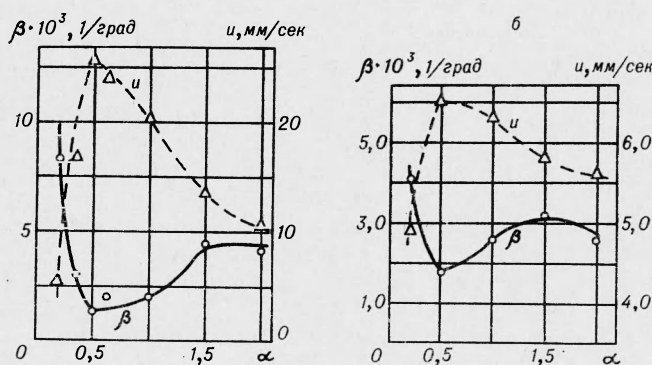


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента β и скорости горения u от соотношения между горючим и окислителем для смеси NH_4ClO_4 + полистирол; $p = 40 \text{ атм}$.

а — желатинизированная смесь; $d_{ж} \approx 10 \text{ мк}$; б — нежелатинизированная смесь; $d_{ок} = 140\text{—}320 \text{ мк}$; $d_{гор} < 100 \text{ мк}$.

¹ При приготовлении смесей с битумом последний растворялся в бензине.

² Очевидно, что для стехиометрической смеси $\alpha = 1$; для избытка горючего $0 < \alpha < 1$; для избытка окислителя $1 < \alpha < \infty$.

Таблица 1

α	$T_0, ^\circ\text{C}$					
	15		130	15	~65	~120
	u (мм/сек) для мелкодисперсного ПХА (~10 мк)			u (мм/сек) для крупнодисперсного ПХА (140-320 мк)		
2,0	—	7,3	5,6	6,4	7,5	
1,5	6,9	—	5,8	6,3	7,4	
1,0	9,0	11,2	6,3	7,2	8,4	
0,5	11,6	13,1	6,5	8,2	10,2	
0,2	7,5	11,2	4,9	6,7	7,9	

Для изученных смесей наблюдается отчетливая закономерность: кривая $\beta(\alpha)$ имеет минимум, положение которого примерно совпадает с положением скорости горения (рис. 2 и табл. 1). Отметим, что на рис. 2, а, б отложено значение $(u_{20^\circ\text{C}})$. При увеличении T_0 скорость горения растет, однако положение u_{max} существенно не меняется.

Для желатинизированной смеси ПХА (~10 мк) + ПММА значения β_{min} и $(u_{20^\circ\text{C}})_{\text{max}}$ лежат вблизи $\alpha=1$, однако положение u_{max} при высоких температурах определено не очень надежно.

Для мелкодисперсной смеси ПХА + ПФА (при $\beta=1$ ата) максимум скорости горения (рис. 3) лежит близко к $\alpha=1$ как при 20°C , так и при $60 \div 70^\circ\text{C}$ (наиболее высокая

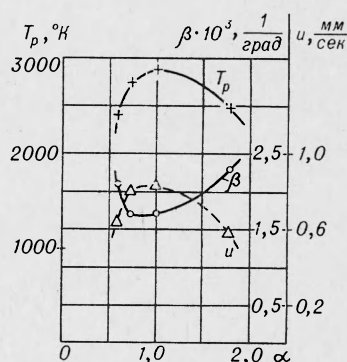


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента β , скорости горения u и равновесной температуры горения T_p (расчетной) от соотношения между горючим и окислителем для мелкодисперсной смеси NH_4ClO_4 + полиформальдегид.

исследованная температура). Минимум температурного коэффициента также лежит близко к стехиометрическому составу:

α	24,8	1,78	1,0	0,73	0,59
$\beta \cdot 10^3, 1/\text{град}$	3,4	2,3	1,7	1,7	2,1
$u_{20^\circ\text{C}}, \text{мм/сек}$	(0 ÷ 60°C) 0,38	(20 ÷ 60°C) 0,58	(20 ÷ 70°C) 0,82	(20 ÷ 70°C) 0,80	(20 ÷ 90°C) 0,63

Следует отметить, что в работе [1] для состава NH_4ClO_4 + полиэфирная связка при $p=1$ атм обнаружено увеличение температурного коэффициента по мере увеличения избытка горючего (табл. 2). Значе-

Таблица 2

Окислитель Связка	α	$\beta \cdot 10^3, 1/\text{град}$	$T_0, ^\circ\text{C}$			$\beta \cdot 10^3, 1/\text{град}$	$T_0, ^\circ\text{C}$		
			20	100	200		20	100	200
			$u, \text{мм/сек}$						
			$d_{\text{ок}} \approx 75 \text{ мк}$				$d_{\text{ок}} = 40 \text{ мк}$		
80/20	$\approx 0,76$	1,7	1,5	1,21	1,50	1,2	1,1	1,21	1,53
75/25	$\approx 0,56$	1,7	0,94	1,13	1,37	1,8	1,03	1,21	1,63
70/30	$\approx 0,44$	2,0	0,85	1,07	1,27	1,5	0,98	1,12	1,43
65/35	$\approx 0,35$	2,7	0,64	0,97	1,27	2,3	0,76	1,06	1,49

ние α подсчитано для полиэфира простейшего состава C_2H_4O и является ориентировочным. Однако положение β_{\min} и u_{\max} в опытах с $d_{ок} \approx \approx 75 \text{ мк}$ не определено.

В опытах с $d_{ок} = 40 \text{ мк}$ при увеличении T_0 скорость u_{\max} смещена относительно β_{\min} в сторону избытка горючего.

Следует упомянуть также соответствующие результаты для газовых смесей.

При сравнении данных для конденсированных и газовых систем естественно пользоваться массовой скоростью горения $m = \rho u$. Действительно, значения $m_{\text{газ}}$ и $m_{\text{конд}}$ по порядку величины близки друг к другу и сходным образом зависят от T_0 и p . Напротив, $u_{\text{газ}} \gg u_{\text{конд}}$ (особенно при низких p или высоких T_0), а вид их зависимости от T_0 (или p) существенно различен. Поэтому для газовых систем ($\rho_f = p_f/RT$) будем пользоваться коэффициентом $\beta_m = \frac{d \ln m}{d T_0} = \frac{d \ln u/T_0}{d T_0} = \beta - \frac{1}{T_0}$. Для конденсированных систем в интервале температур $100-200^\circ$ практически $\rho = \text{const}$ и поэтому $\beta_m \approx \beta$.

Экспериментальные данные, полученные в работах [2] (смесь пропан — воздух), [3] (смеси бензола, н-гептана и изооктана с воздухом), а также данные Пассауэра для смеси метан — воздух (цитируется по [4]) показывают, что для этих случаев положение $(\beta_m)_{\min}$ хорошо совпадает с положением m_{\max} (рис. 4).

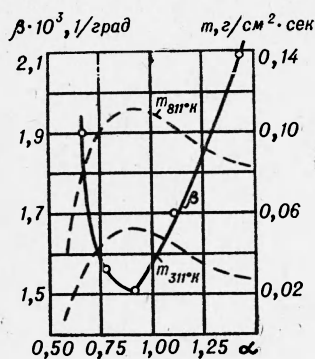


Рис. 4. Зависимость массовой скорости горения и температурного коэффициента β_m от соотношения компонентов для смеси C_3H_8 — воздух (при $p=1 \text{ атм}$) [2].

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ВЕЛИЧИНУ β

Проведенные опыты показали, что для смесей, не слишком далеких от стехиометрии, температурный коэффициент растет по мере увеличения размера частиц окислителя (табл. 3).

В опытах с нежелатинизированной смесью $NH_4ClO_4 + ПС (< 100 \text{ мк})$ при $p=40 \text{ атм}$ было найдено, что при наличии достаточного избытка горючего или окислителя значения $\beta_{\text{мелк}}$ и $\beta_{\text{крупн}}$ могут сближаться и, более того, $\beta_{\text{мелк}}$ может превышать $\beta_{\text{крупн}}$ (табл. 4).

Таблица 3

Смесь ($\alpha=1$)	$d_{ок}, \text{ мк}$	$\beta \cdot 10^3, 1/\text{град}$	Интервал начальных температур, $^\circ\text{C}$	$p, \text{ атм}$
$NH_4ClO_4 + \text{битум}$	~ 10	1,4	20 ÷ 90	22,5
	~ 1800	2,6	15 ÷ 100	22,5
$KClO_4 + \text{битум}$	~ 10	1,4	-40 ÷ +70	22,5
	~ 1800	5,0	20 ÷ 90	22,5
$NH_4ClO_4 + ПС (< 100 \text{ мк})$ (нежелатинизир. смесь)	~ 10	1,8	15 ÷ 135	40
	140—320	2,6	15 ÷ 164	40
$NH_4ClO_4 + ПММА$ (желатинизир. смесь)	~ 5	1,2	15 ÷ 170	10
	100—140	2,6	15 ÷ 180	10

Таблица 4

α	$d_{\text{ок}} \approx 10 \text{ мк}$		$d_{\text{ок}} = 140 \div 320 \text{ мк}$		$\beta_{\text{крупн}}/\beta_{\text{мелк}}$
	интервал начальных температур, °С	u , мм/сек	интервал начальных температур, °С	u , мм/сек	
2,0	15 ÷ 159	3,5	15 ÷ 159	2,6	0,74
1,5	61 ÷ 149	4,4	15 ÷ 143	3,2	0,73
1,0	15 ÷ 135	1,8	15 ÷ 164	2,6	1,45
0,5	15 ÷ 136	1,2	68 ÷ 170	1,8	1,50
0,2	15 ÷ 134	3,4	15 ÷ 163	4,1	1,20

Выше отмечались данные работы [1] для состава NH_4ClO_4 + полиэфирная связка. И в этом случае отношение $\beta_{\text{крупн}}/\beta_{\text{мелк}}$ в общем убывает по мере увеличения избытка горючего (табл. 5).

Таблица 5

α	$d_{\text{ок}} \approx 40 \text{ мк}$		$d_{\text{ок}} \approx 75 \text{ мк}$		$\beta_{\text{крупн}}/\beta_{\text{мелк}}$
	интервал начальных температур, °С	u , мм/сек	интервал начальных температур, °С	u , мм/сек	
~0,76	27 ÷ 147	1,2	27 ÷ 177	1,7	1,42
~0,56	27 ÷ 157	1,8	37 ÷ 167	1,7	0,95
~0,44	27 ÷ 167	1,5	37 ÷ 207	2,0	1,33
~0,35	97 ÷ 167	2,3	77 ÷ 187	2,7	1,17

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ β

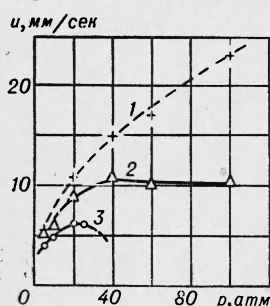
Для изученных смесей NH_4ClO_4 + битум и KClO_4 + битум, а также для состава на основе NH_4NO_3 , изученного в работе [5], температурный коэффициент слабо зависел от давления (табл. 6). Однако возможны также случаи, когда зависимость $\beta(p)$ является сильной. Один из таких случаев наблюдался для желатинизированной смеси NH_4ClO_4 + плексиглас ($\alpha=0,5$).

Для этой смеси кривая $u(p)$ имеет максимум при комнатной температуре, т. е. выше некоторого давления скорость горения падает с ростом давления (рис. 5). Однако при более высоких начальных температурах кривая $u(p)$ приобретает «нормальный» вид, т. е. скорость

Таблица 6

Состав	p , атм	$\beta \cdot 10^3$, 1/град	Интервал начальных температур, °С
KClO_4 (~10 мк) + битум ($\alpha=1$)	1	1,5	-65 ÷ +90
	22,5	1,4	-40 ÷ +70
NH_4ClO_4 (~10 мк) + битум ($\alpha=1$)	1	1,7	20 ÷ 90
	22,5	1,4	
NH_4NO_3 + связка [5]	28	2,7	
	140	3,0	-60 ÷ +76

горения монотонно растет с ростом давления. Очевидно, что для этого случая значение β при высоких давлениях будет существенно выше, чем при низких (например, при $p=40$ атм $\beta_{55 \div 118^\circ \text{C}} \approx 7,1 \cdot 10^{-3}$ 1/град, а при $p=10$ атм $\beta_{57 \div 121^\circ \text{C}} \approx 2,4 \cdot 10^{-3}$ 1/град).



Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с высказанными в работах [6, 7] соображениями о том, что величина температурного коэффициента β определяется температурой T_r в зоне ведущей реакции: если T_r велика, β мало и, наоборот, если T_r мала, β ве-

Рис. 5. Зависимость скорости горения от давления для желатинизированной смеси NH_4ClO_4 (~ 5 мк) + пероксид $\alpha=0,5$ при различной начальной температуре.
1 — $+150^\circ \text{C}$; 2 — $+80^\circ \text{C}$; 3 — $+20^\circ \text{C}$.

лико. При этом существенно подчеркнуть, что в общем случае T_r не равна конечной (равновесной) температуре продуктов горения T_p , а максимум T_r (α) может быть сдвинут относительно максимума T_p (α).

Согласно представлениям, развитым в работах [8, 9] и др., скорость горения не слишком мелкодисперсных смесей определяется не всей зоной сгорания компонентов, а только некоторой ее частью, примыкающей к свежему веществу. Для крупнодисперсных смесей, состав которых близок к стехиометрии, существенная часть тепла, выделяющегося в зоне влияния, тратится на прогрев той доли компонентов, которая реагирует вдали от зоны влияния. Поэтому величина T_r существенно ниже, чем T_p , а температурный коэффициент для крупнодисперсной смеси больше, чем для мелкодисперсной.

Однако при увеличении избытка одного из компонентов разница между значениями T_r для крупнодисперсной и мелкодисперсной смесей сглаживается, так как в зоне влияния для крупнодисперсной смеси успевают газифицироваться меньшая доля избыточного компонента, чем для мелкодисперсной смеси. Соответственно значения $\beta_{\text{крупн}}$ и $\beta_{\text{мелк}}$ сближаются (а при достаточном избытке одного из компонентов возможен случай $\beta_{\text{крупн}} < \beta_{\text{мелк}}$).

Остановимся теперь на зависимости $\beta(\alpha)$. Максимум равновесной температуры горения T_p лежит близко к $\alpha=1$ (некоторое отклонение от стехиометрии может быть связано с диссоциацией продуктов сгорания).

Для мелкодисперсных смесей с летучими компонентами значение T_r близко к T_p . Поэтому положение β_{min} совпадает не только с положением максимума скорости горения $u_{\text{max}} = f[(T_r)_{\text{max}}]$, но и с положением максимума равновесной температуры (см. рис. 3).

Отметим, что если зависимость $u(T_r)$ имеет вид:

$$u = Ae^{-\epsilon/2RT_r},$$

то

$$\beta = \frac{\epsilon}{2RT_r^2} \cdot \frac{dT_r}{dT_0}.$$

Обычно можно принять $\frac{dT_r}{dT_0} = \text{const}$ и тогда должно и выполняться условие

$$\beta \cdot T_r^2 = \text{const} \neq f(\alpha).$$

Для мелкодисперсной смеси ПХА+ПФА последнее соотношение выполняется с удовлетворительной точностью при $T_r = T_p$ (табл. 7).

Таблица 7

α	$T_p, ^\circ\text{K}$	$\beta \cdot 10^8, 1/\text{град}$	$\beta \cdot T_p^2 \cdot 10^{-4}, \text{град}$
1,78	2480	2,3	1,41
1,00	2870	1,7	1,40
0,73	2740	1,7	1,27
0,59	2400	2,1	1,21

Напротив, в случае смесей ПХА + полистирол газификация горючего отстает от газификации окислителя и сопровождается образованием сажи. Горение частиц сажи протекает сравнительно медленно и не успевает завершиться в пределах зоны влияния. Чтобы смесь, реагирующая в зоне влияния, не содержала избытка окислителя, необходимо в исходной смеси создать достаточный избыток горючего. Поэтому для смеси ПХА+ПС максимум скорости горения и минимум температурного коэффициента лежат при $\alpha \approx 0,5$, величина $\beta \cdot T_p^2$ в этом случае существенно меняется при изменении α от $2,5 \cdot 10^4 \text{ град}$ при $\alpha=2$ до $0,94 \cdot 10^4 \text{ град}$ при $\alpha=0,5$ (желатинизированная смесь $d_{ок} = 10 \text{ мк}$).

Коротко остановимся на зависимости температурного коэффициента от давления. Слабая зависимость $\beta(p)$ является аргументом в пользу того, что для смесевых систем структура зон горения и значение T_r слабо зависят от давления (по крайней мере в интервале от нескольких атмосфер до нескольких десятков атмосфер). Однако имеются также случаи, когда β существенно растет с ростом p . Из числа этих случаев достаточно понятным является показанный на рис. 5, когда при обычной (или минусовой) температуре скорость горения падает с ростом давления из-за снижения температуры в зоне влияния, связанного с изменением в неблагоприятную сторону соотношения компонентов, увеличения роли теплопотерь и т. д. Снижение u и T_r , естественно, сопровождается ростом β по мере роста давления.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость скорости горения u от начальной температуры T_0 для модельных смесей перхлората аммония с полистиролом, полиметилметакрилатом, полиформальдегидом, а также с битумом. Во всех случаях с увеличением T_0 скорость горения монотонно возрастает. Зависимость $u(T_0)$ удобно характеризовать температурным коэффициентом

$$\beta = \frac{d \ln u}{d T_0}$$

2. Температурный коэффициент сильно зависит от соотношения α горючего и окислителя. Кривая $\beta(\alpha)$ имеет минимум, положение которого совпадает с положением максимума скорости горения.

3. Для смесей, не слишком далеких от стехиометрии, температурный коэффициент растет при увеличении размера частиц окислителя.

4. Результаты опытов согласуются с представлениями о том, что величина β определяется значением температуры T_r в зоне, влияющей на скорость горения, если T_r велика, β мало, и, наоборот, если T_r мала, β велико.

Поступила в редакцию
8/IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. *T. Ito*. 3-rd Internazional Symposium on Rocket and Astronautics, Tokio, 1962, p. 295.
 2. *D. K. Kuehl*. 8-th Symposium (International) on Combustion, 1962, p. 510.
 3. *S. Heibel, R. C. Weast*. 6-th Symposium (International) on Combustion, 1957, p. 296.
 4. *Л. Н. Хитрин*. «Физика горения и взрыва». М., Изд. МГУ, 1957.
 5. *A. O. Dekker, G. A. Zimmerman*. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 1962, **1**, 1, 23.
 6. *А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня*. Докл. АН СССР, 1963, **148**, 6, 1327.
 7. *А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня*. ПМТФ, 1963, 6, 114.
 8. *Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов*. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика, 1961, **4**, 37.
 9. *Н. Н. Бахман*. ЖФХ, 1965, **39**, 3, 764.
-